

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-328443

(43)Date of publication of application : 15.11.2002

(51)Int.Cl. G03C 1/498
G03C 1/76
G03C 5/08

(21)Application number : 2001-131660

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 27.04.2001

(72)Inventor : KUDO SHINJI

(54) SILVER SALT PHOTOTHERMOGRAPHIC DRY IMAGING MATERIAL AND IMAGE RECORDING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silver salt photothermographic dry imaging material having high image quality and less liable to stain after continuous development and to provide an image recording method for the imaging material.

SOLUTION: In the silver salt photothermographic dry imaging material having at least a photosensitive layer and an electrically conductive layer on the base, the photosensitive layer contains at least a photosensitive emulsion containing organic silver salt grains, photosensitive silver halide grains and a solvent, a reducing agent and a binder having 80-110° C Tg (glass transition temperature), the electrically conductive layer contains a metal oxide and the amount of a surfactant on the electrically conductive layer side on the base is ≤ 30 mg/m².

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

21.02.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-328443

(P2002-328443A)

(43) 公開日 平成14年11月15日 (2002. 11. 15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
G 0 3 C 1/498	5 0 2	G 0 3 C 1/498	5 0 2 2 H 1 2 3
1/76	3 5 1	G 0 3 C 1/76	3 5 1
5/08	3 5 1	5/08	3 5 1

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 51 頁)

(21) 出願番号	特願2001-131660(P2001-131660)	(71) 出願人	000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿 1 丁目26番 2 号
(22) 出願日	平成13年 4 月27日 (2001. 4. 27)	(72) 発明者	工藤 伸司 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会 社内 Fターム(参考) 2H123 AB00 AB06 AB25 BA00 BA12 BA56 BB00 BB24 BB25 BC00 BC12 BC14 CA00 CA20 CA22 CB00 CB03

(54) 【発明の名称】 銀塩光熱写真ドライイメージング材料及び画像記録方法

(57) 【要約】

【課題】 高画質で、連続現像処理後の汚れが少ない銀塩光熱写真ドライイメージング材料及びその画像記録方法を提供すること。

【解決手段】 支持体上に、少なくとも感光層及び導電性層を有する銀塩光熱写真ドライイメージング材料において、該感光層が少なくとも有機銀塩粒子、感光性ハロゲン化銀粒子及び溶媒を含有する感光性乳剤、還元剤及びT gが80～110℃のバインダーを含有し、該導電性層が金属酸化物を含有し、支持体に対し導電性層側の界面活性剤量が30mg/m²以下であることを特徴とする銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、少なくとも感光層及び導電性層を有する銀塩光熱写真ドライイメージング材料において、該感光層が少なくとも有機銀塩粒子、感光性ハロゲン化銀粒子及び溶媒を含有する感光性乳剤、還元剤及びTgが80～110℃のバインダーを含有し、該導電性層が金属酸化物を含有し、支持体に対し導電性層側の界面活性剤量が30mg/m²以下であることを特徴とする銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【請求項2】 支持体上に、少なくとも感光層及び導電性層を有する銀塩光熱写真ドライイメージング材料において、該感光層が少なくとも有機銀塩粒子、感光性ハロゲン化銀粒子及び溶媒を含有する感光性乳剤、還元剤及びTgが80～110℃のバインダーを含有し、該導電性層が導電性ポリマーを含有し、支持体に対し導電性層側の界面活性剤量が30mg/m²以下であることを特徴とする銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【請求項3】 支持体に対し導電性層側の界面活性剤量が、5mg/m²以下であることを特徴とする請求項1または2記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【請求項4】 導電性層が、支持体に対し感光層の反対側に設けられていることを特徴とする請求項1～3の何れか1項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【請求項5】 感光層側の少なくとも1層に省銀化剤を含有することを特徴とする請求項1～4の何れか1項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【請求項6】 感光層を2層以上有することを特徴とする請求項1～5の何れか1項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【請求項7】 有機銀塩粒子が、有機酸の銀化率が90～98%となるように有機酸と硝酸銀から調製されることを特徴とする請求項1～6の何れか1項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【請求項8】 請求項1～7に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料に、走査レーザ光が縦マルチであるレーザ光走査露光機により露光することを特徴とする画像記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、銀塩光熱写真ドライイメージング材料及びその画像記録方法に関し、詳しくは高画質で、連続現像処理後の汚れが少ない銀塩光熱写真ドライイメージング材料及びその画像記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、医療や印刷製版の分野では、画像形成材料の湿式処理に伴う廃液が、作業性の上で問題となっており、近年では、環境保全、省スペースの観点からも処理廃液の減量が強く望まれている。

【0003】 そこで、レーザ・イメージャやレーザ・イメージセッタにより効率的な露光が可能で、高解像度で鮮明な黒色画像を形成することができる写真技術用途の感光材料に関する技術が必要とされている。

【0004】 かかる技術として、例えば、米国特許第3,152,904号、同3,487,075号及びD. モーガン (Morgan) による「ドライシルバ写真材料 (Dry Silver Photographic Materials)」 (Handbook of Imaging Materials, Marcel Dekker, Inc. 第48頁, 1991) 等に記載されているように、支持体上に有機銀塩、感光性ハロゲン化銀粒子及び還元剤を含有する銀塩光熱写真ドライイメージング材料 (熱現像感光材料) が知られている。この銀塩光熱写真ドライイメージング材料は、溶液系処理薬品を一切使用しないため、より簡便で環境を損なわないシステムをユーザーに提供することができる。

【0005】 ところで、これらの銀塩光熱写真ドライイメージング材料は、感光層中に含有する感光性ハロゲン化銀粒子を光センサーとし、有機銀塩を銀イオンの供給源とし、内蔵された還元剤によって通常80～140℃で熱現像することで画像を形成させ、定着を行わないことが特徴である。そのため、ハロゲン化銀へのスムーズな銀イオン供給と光散乱による透明感の低下防止を両立させるべく、感光層内で配置し易く、光散乱に悪影響の少ない有機銀塩粒子の形状の改良に多くの努力が払われてきた。

【0006】 しかしながら、このような銀塩光熱写真ドライイメージング材料は、熱現像時の温度が高いため銀塩光熱写真ドライイメージング材料中の低分子量成分による現像装置内の汚染、特に熱現像ロールの汚染があり、連続現像処理で汚染の蓄積による画像のムラが問題であった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記のことに鑑みてなされたものであり、本発明の課題は、高画質で、連続現像処理後の汚れが少ない銀塩光熱写真ドライイメージング材料及びその画像記録方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明の上記目的は以下の手段により達成される。

【0009】 1. 支持体上に、少なくとも感光層及び導電性層を有する銀塩光熱写真ドライイメージング材料において、該感光層が少なくとも有機銀塩粒子、感光性ハロゲン化銀粒子及び溶媒を含有する感光性乳剤、還元剤及びTgが80～110℃のバインダーを含有し、該導電性層が金属酸化物を含有し、支持体に対し導電性層側の界面活性剤量が30mg/m²以下であることを特徴とする銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【0010】2. 支持体上に、少なくとも感光層及び導電性層を有する銀塩光熱写真ドライイメージング材料において、該感光層が少なくとも有機銀塩粒子、感光性ハロゲン化銀粒子及び溶媒を含有する感光性乳剤、還元剤及びTgが80～110℃のバインダーを含有し、該導電性層が導電性ポリマーを含有し、支持体に対し導電性層側の界面活性剤量が30mg/m²以下であることを特徴とする銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【0011】3. 支持体に対し導電性層側の界面活性剤量が、5mg/m²以下であることを特徴とする上記1または2記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【0012】4. 導電性層が、支持体に対し感光層の反対側に設けられていることを特徴とする上記1～3の何れか1項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【0013】5. 感光層側の少なくとも1層に省銀化剤を含有することを特徴とする上記1～4の何れか1項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【0014】6. 感光層を2層以上有することを特徴とする上記1～5の何れか1項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【0015】7. 有機銀塩粒子が、有機酸の銀化率が90～98%となるように有機酸と硝酸銀から調製されることを特徴とする上記1～6の何れか1項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【0016】8. 上記1～7に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料に、走査レーザ光が縦マルチであるレーザ光走査露光機により露光することを特徴とする画像記録方法。

【0017】以下、本発明を詳細に説明する。本発明者は鋭意研究の結果、感光層に特定範囲のTg（ガラス転移点）を持つバインダーを使用し、帯電防止を行うための導電性層を設け、この層に導電性付与剤として金属酸化物または導電性ポリマーを含有させ、支持体に対し導電性層側の界面活性剤量を大きく減量することにより、高画質で、連続現像処理後の汚れが少ない銀塩光熱写真ドライイメージング材料（以下、単に感光材料とも言う）及びその画像記録方法が得られることを見出した。

【0018】これらの効果に対する本発明のバインダー及び導電性付与剤の機能については十分には解明されていないが、これらの化合物を使用することにより、画質を維持向上しながら界面活性剤量を大きく減量することができるが、本発明の目的に寄与しているものと考えられる。

【0019】また、本発明の効果をより発現するためには、上記3～8に係る感光材料または画像記録方法であることが好ましい。

【0020】（導電性層）本発明においては、帯電防止を行うために導電性層を設け、この層に導電性付与剤として金属酸化物または導電性ポリマーの導電性化合物を

導電性層中に含ませる。

【0021】導電性層は、その機能から最外層にあることが最適である。但し、最外層としてスベリ性や耐傷性等、導電性以外の要求性能の観点から、導電性層の上層に保護層やスベリ層を設けることも可能である。この場合、帯電防止機能の低下を抑制するため上層は薄膜であることが望まれる。

【0022】これらの導電性付与剤を含む層は即ち導電性層であり、独立した層として設けてもよいが、その他の機能を持つ層に含有させてもよい。下引層、バックング層、感光性層と下引の間の層等に含ませることが好ましく、バックコート層に含ませることがより好ましい。導電性層の膜厚は0.01～5μmが好ましく、0.1～1μmがより好ましい。

【0023】本発明に用いる金属酸化物または導電性ポリマーは、米国特許第5,244,773号カラム14～20に記載された導電性化合物が好ましく用いられる。

【0024】本発明において好ましい金属酸化物は、結晶性の金属酸化物粒子であるが、酸素欠陥を含むもの及び用いられる金属酸化物に対してドナーを形成する異種原子を少量含むもの等は一般的に導電性が高いので好ましく、後者の用いられる金属酸化物に対してドナーを形成する異種原子を少量含むものは、ハロゲン化銀乳剤にカプリを与えないので特に好ましい。

【0025】金属酸化物の例としては、ZnO₂、TiO₂、SnO₂、Al₂O₃、In₂O₃、SiO₂、MgO、BaO、MoO₃、V₂O₅等或はこれらの複合酸化物が好ましく、特にZnO₂、TiO₂、SnO₂が好ましい。

【0026】異種原子を含む例としては、例えばSnO₂に対してSb等の添加あるいはTiO₂に対してはNb、Ta等の添加が効果的である。これら異種原子の添加量は0.01～30モル%の範囲が好ましいが、0.1～10モル%の範囲であれば特に好ましい。

【0027】本発明に用いられる金属酸化物の粒子は、導電性を有するものであり、その体積抵抗率は10⁷Ωcm以下、特に10⁵Ωcm以下であることが好ましい。

【0028】金属酸化物の粒子はバインダー中に分散または溶解させて用いられる。使用できるバインダーはフィルム形成能を有するものであれば特に限定されない。

【0029】特にゼラチン（石灰処理ゼラチン、酸処理ゼラチン、酸素分解ゼラチン、フタル化ゼラチン、アセチル化ゼラチン等）、アセチルセルロース、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸ブチル、ポリアクリルアミド、デキストランが好ましい。

【0030】金属酸化物をより効果的に使用して導電性層の抵抗を下げるために、導電性層中における金属酸化

10

20

30

40

50

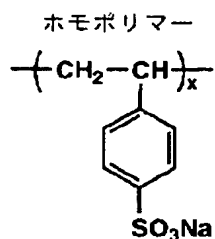
物の体積含有率は高い方が好ましいが、層としての強度を十分に持たせるために最低5%程度のバイダーが必要であるので、金属酸化物の体積百分率は5~95%の範囲が好ましい。

【0031】金属酸化物の使用量は0.01~10 g/m²が好ましく、より好ましくは0.05~5 g/m²である。これにより帯電防止性が得られる。

【0032】本発明に好ましい導電性ポリマーとしては、スルホン酸基、硫酸エステル基、4級アンモニウム塩、3級アンモニウム塩、カルボキシル基から選ばれ、少なくとも1つの導電性基を有するイオン性のポリマーとπ電子共役系ポリマーが挙げられる。

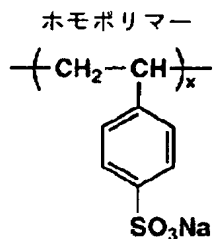
【0033】イオン性のポリマーの導電性基は水溶性導*

A-1



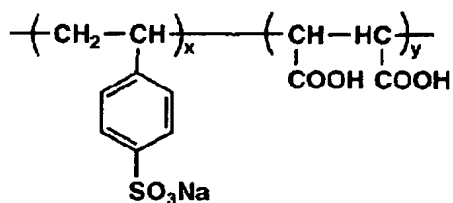
Mn=6万

A-2



Mn=7万

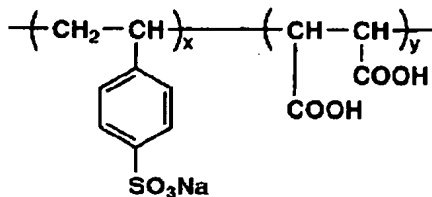
A-3



x:y=75:25

Mn=0.5万

A-4



x:y=50:50

Mn=1.2万

【0037】

【化2】

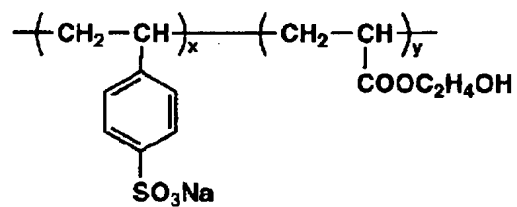
* 電性ポリマー1分子当たり5質量%以上が好ましい。

【0034】また、水溶性の導電性ポリマー中にカルボキシル基、ヒドロキシ基、アミノ基、エポキシ基、アジリジン基、活性メチレン基、スルフィン酸基、アルデヒド基、ビニルスルホン基を含んでもよい。水溶性導電性ポリマーの数平均分子量は、3,000~100,000であり、好ましくは、3,500~50,000である。

【0035】以下、本発明に用いられる水溶性ポリマーの化合物例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0036】

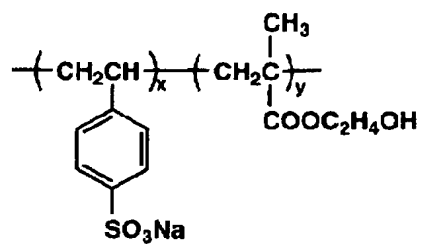
【化1】

A-5⁷

x:y=70:30

Mn=0.5万

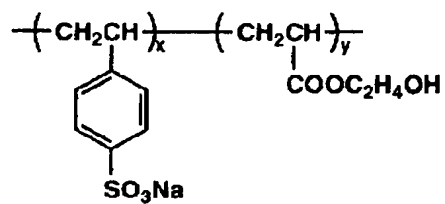
A-6



x:y=90:10

Mn=1万

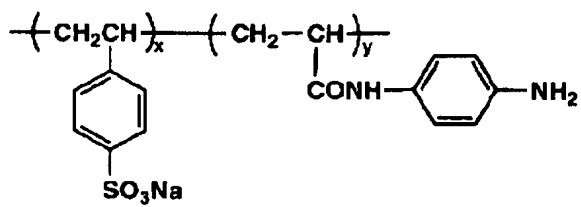
A-7



x:y=60:40

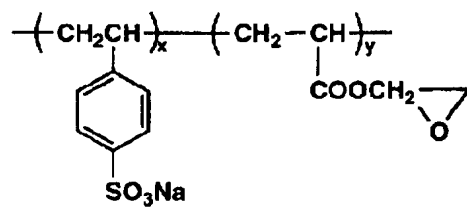
Mn=0.7万

A-8



x:y=90:10

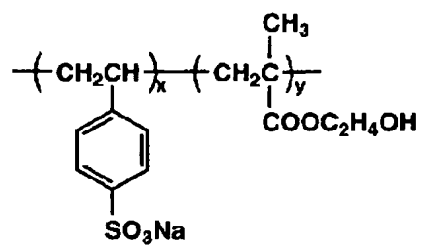
Mn=1.5万

A-9⁹

x:y=60:40

Mn=0.5万

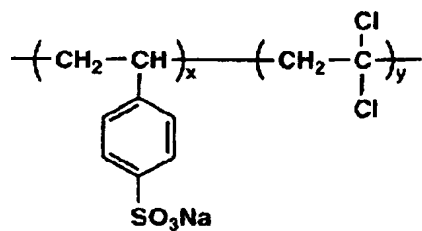
A-10



x:y=90:10

Mn=2万

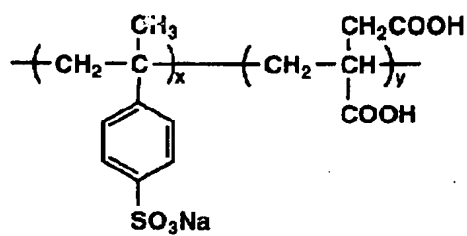
A-11



x:y=97:3

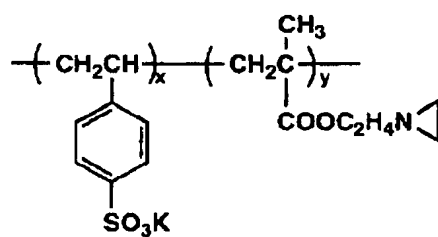
Mn=3万

A-12



x:y=98:2

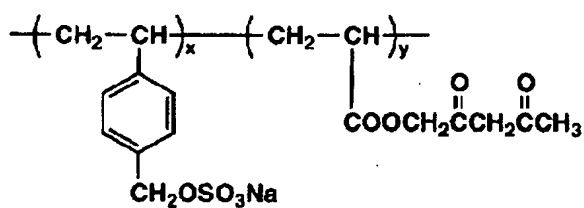
Mn=0.5万

A-13¹¹

x:y=60:40

Mn=0.8万

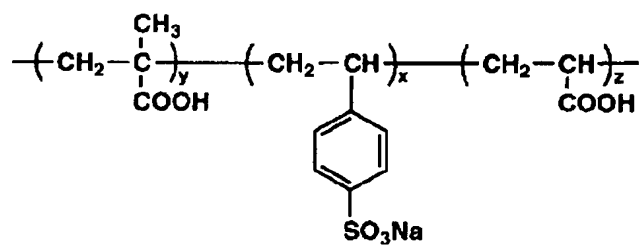
A-14



x:y=95:5

Mn=2.5万

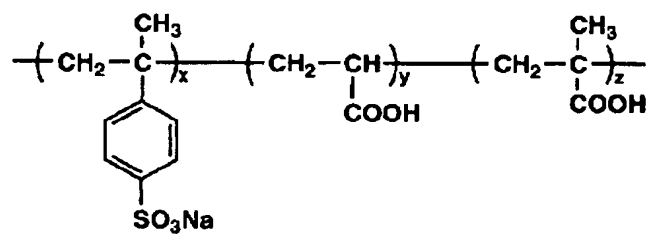
A-15



x:y:z=80:19:1

Mn=0.5万

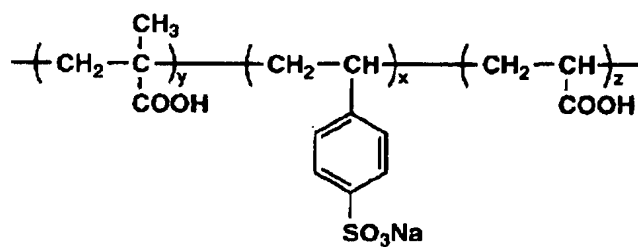
A-16



x:y:z=70:28:2

Mn=0.6万

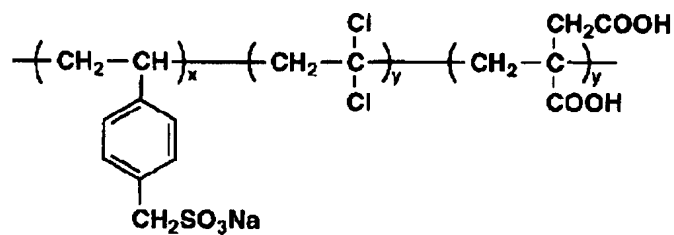
A-17



x:y:z=85:13:2

Mn=0.8万

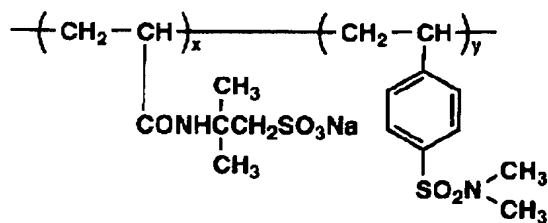
A-18



x:y:z=80:16:4

Mn=1万

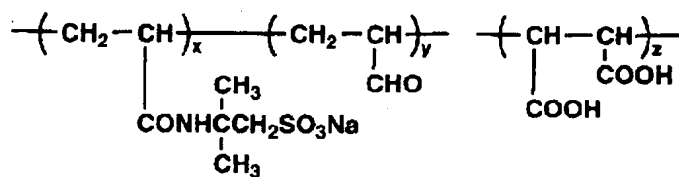
A-19



x:y=90:10

Mn=3万

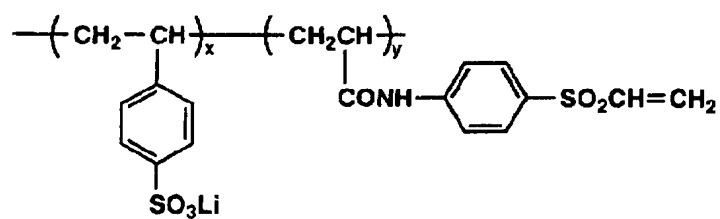
A-20



x:y:z=85:10:5

Mn=1万

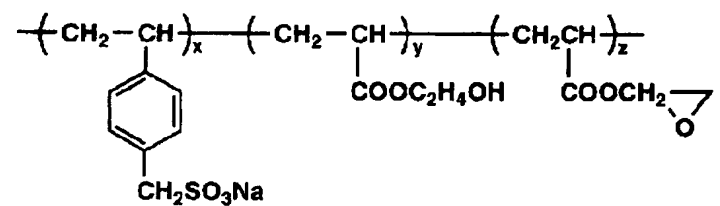
A-21



x:y=90:10

Mn=0.6万

A-22



x:y:z=80:10:10

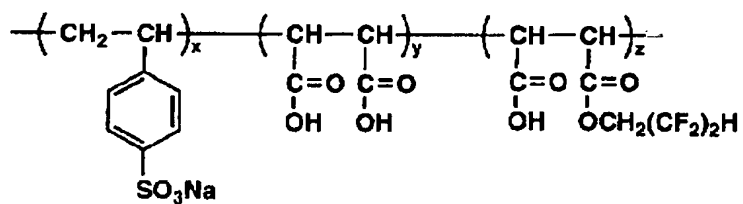
Mn=1.5万

A-23

デキストランサルフェイト

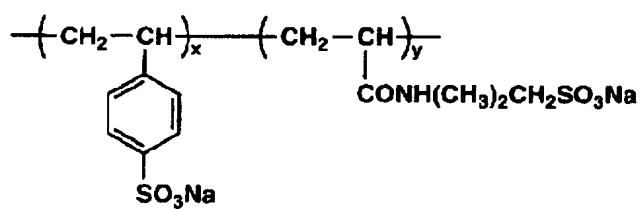
置換度 2.0 Mn=10万

A-24



x:y:z=50:40:10

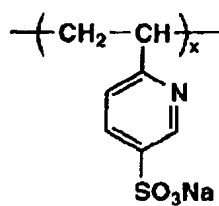
Mn=10万

A-25¹⁷

x:y = 80:20

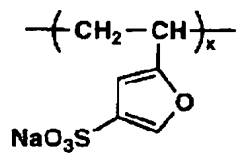
Mn = 5万

A-26



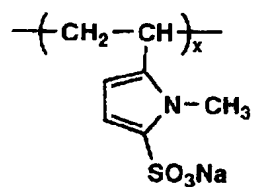
Mn = 10万

A-27



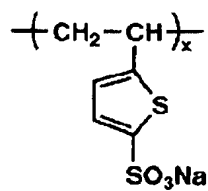
Mn = 2万

A-28



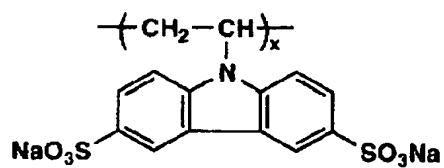
Mn = 2万

19
A-29



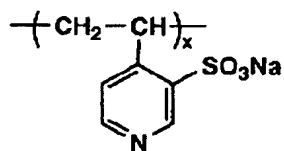
Mn=15万

A-30



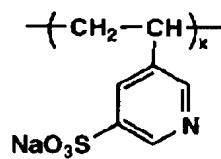
Mn=30万

A-31



Mn=30万

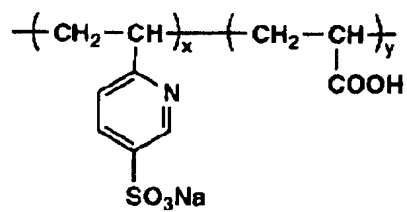
A-32



Mn=5万

【0044】

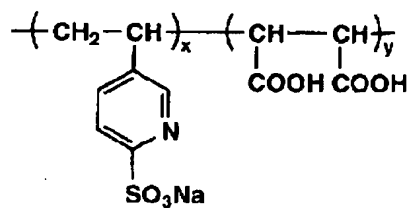
【化9】

A-33²¹

x:y=60:40

Mn=8万

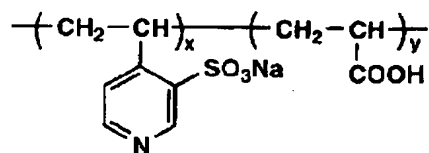
A-34



x:y=70:30

Mn=0.5万

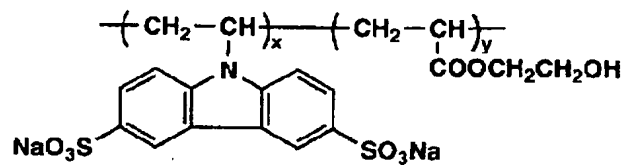
A-35



x:y=80:20

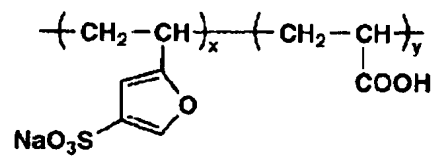
Mn=5万

A-36



x:y=75:25

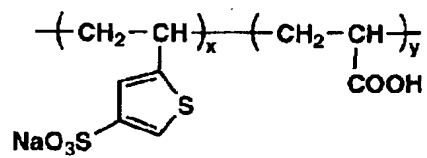
Mn=4万

A-37²³

x:y=80:20

Mn=6万

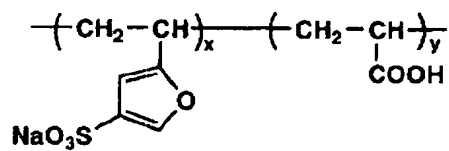
A-38



x:y=90:10

Mn=4万

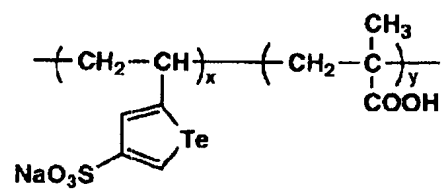
A-39



x:y=55:45

Mn=2万

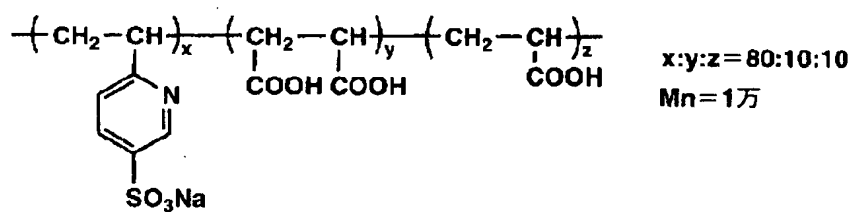
A-40



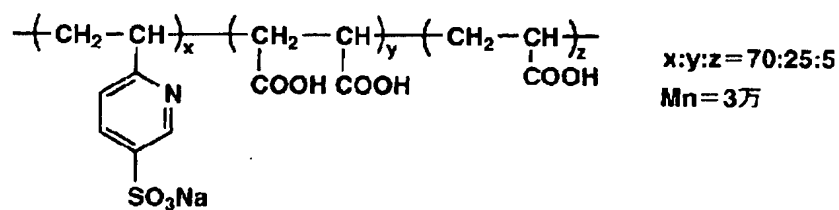
x:y=90:10

Mn=6万

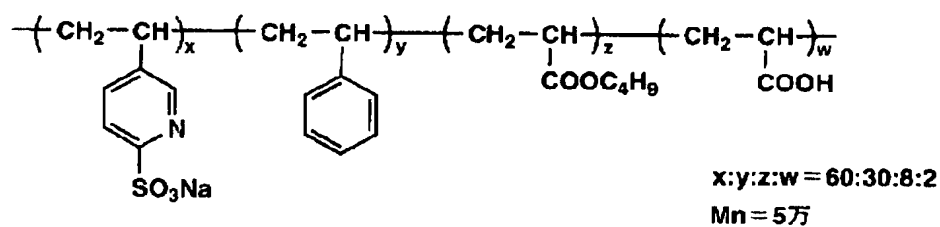
A-41



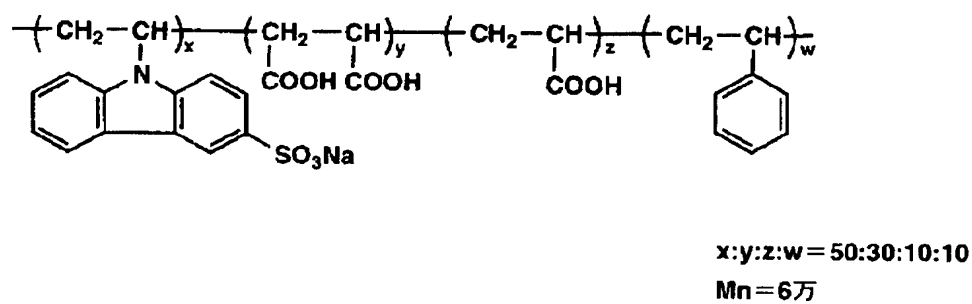
A-42



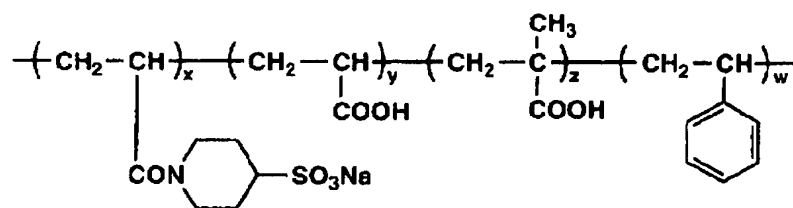
A-43



A-44

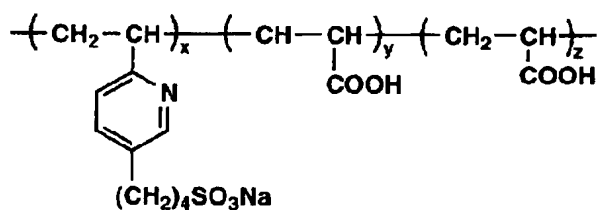


A-45


$$x:y:z:w = 40:30:20:10$$

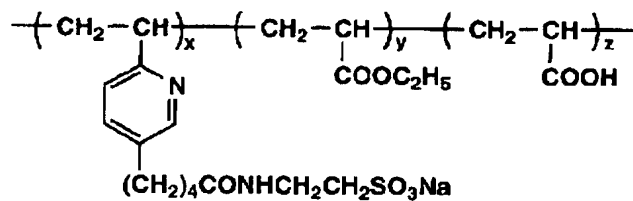
Mn=5万

A-46


$$\mathbf{x:y:z = 60:30:10}$$

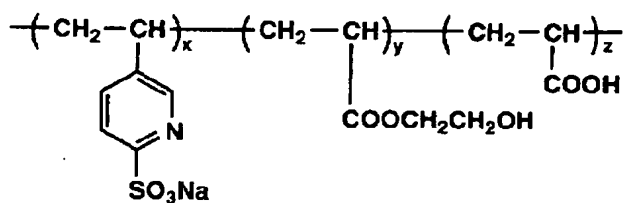
Mn=3万

A-47


$$x:y:z = 80:5:15$$

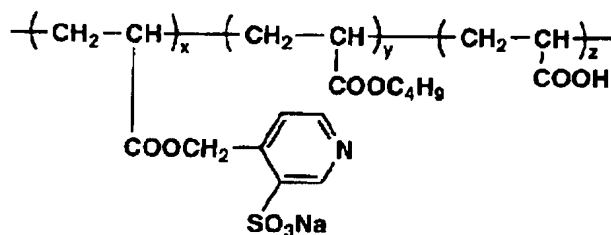
Mn=5万

A-48


$$\mathbf{x:y:z=55:35:10}$$

Mn=3万

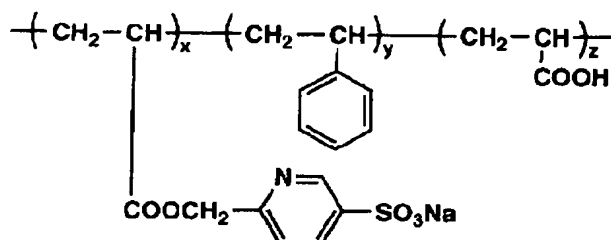
A-49



x:y:z=50:10:40

Mn=6万

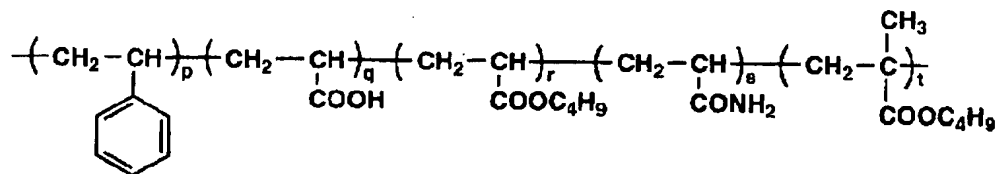
A-50



x:y:z=60:10:30

Mn=6万

A-51



p:q:r:s:t=40:5:10:5:40

Mn=6万

【0049】上記化合物例において、x、y、z、w、p、q、r、s、tは単量体成分のモル%を、Mnは数平均分子量を表す。

【0050】これらのポリマーは市販または常法によって得られるモノマーを重合することにより合成することができる。

【0051】また、画像または潜像形成に酸化還元が寄与する熱現像感光材料においては、カブリ・減感等の観点からπ電子共役系ポリマーの使用が好ましい。

【0052】このようなπ電子共役系のポリマーとしては、ポリアニリンを使用する技術が米国特許第3,963,498号、同第4,025,691号、同第4,025,704号及び特開平2-282245号明細書に開示されている。米国特許第5,674,654号明細書及び同5,665,498号明細書にはポリピロール、欧州特許779539号及び同1031875A1号明細書にはポリチオフェンが開示されている。π電子共役系ポリマーは共役2重結合を有する有機低分子化合物を重合して作られる。例えば、アニリン、ピロール及びチオフェンを重合して、それぞれポリアニリン、ポリピロール及びポリチオフェンを得ることができる。

【0053】これ等の導電性ポリマーの添加量は0.0

1~10g/m²が好ましく、特に好ましくは0.1~5g/m²である。

【0054】導電性付与剤としては、他に界面活性剤の利用が想定されるが、界面活性剤自身は低分子量の可塑性素材であるものが一般的であるため、熱現像時の移行汚れ等の懸念があり、本発明の系には適さない。但し、塗布性向上のための塗布助剤としての少量使用は制限されるものではない。

【0055】(塗布助剤) 塗布助剤として用いられる界面活性剤は、アニオン性、ノニオン性、カチオン性または両性のいずれであってもよい。しかしながら、好ましくはアニオン性またはノニオン性界面活性剤である。このような界面活性剤は、ヨーロッパ特許出願第A-383,347号に記載されているが、これらに限定されるものではない。これらの界面活性剤は、単独で、または一種もしくはそれ以上の他の界面活性剤と組み合わせて用いることができる。

【0056】界面活性剤としては、パーフルオロアルキル基含有のフッ素系界面活性剤や、100%完全にフッ素化されずとも少なくとも80%以上がフッ素化されたアルキル基含有のフッ素系界面活性剤等は、少量でも高いパフォーマンスを発揮し好適であるが、近年、生分解

性の低さから環境適性の問題が指摘されており、感光材料の現像処理では溶液系処理薬品を一切使用しないため、より簡便で環境を損なわないシステムをユーザーに提供するという理念に必ずしもそぐわない。性能面ではフッ素系界面活性剤を、環境適性という面では非フッ素系界面活性剤を用いることになる。

【0057】界面活性剤量としては、支持体に対し一方の面の界面活性剤量が 30 mg/m^2 以下が好ましく、より好ましくは 5 mg/m^2 以下である。

【0058】（バインダー）本発明の感光材料に好適なバインダーは、透明または半透明で、一般に無色であり、天然ポリマー合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば：ゼラチン、アラビアゴム、ポリ（ビニルアルコール）、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリ（ビニルピロリドン）、カゼイン、デンプン、ポリ（アクリル酸）、ポリ（メチルメタクリル酸）、ポリ（塩化ビニル）、ポリ（メタクリル酸）、コポリ（スチレン-無水マレイン酸）、コポリ（スチレン-アクリロニトリル）、コポリ（スチレン-ブタジエン）、ポリ（ビニルアセタール）類（例えば、ポリ（ビニルホルマール）及びポリ（ビニルブチラール））、ポリ（エステル）類、ポリ（ウレタン）類、フェノキシ樹脂、ポリ（塩化ビニリデン）、ポリ（エポキシド）類、ポリ（カーボネート）類、ポリ（ビニルアセテート）、セルロースエステル類、ポリ（アミド）類がある。これらは、親水性でも非親水性でもよい。

【0059】本発明に係る感光材料の感光層に好ましいバインダーは、ポリビニルアセタール類であり、特に好ましいバインダーはポリビニルブチラールである。

【0060】一般に、従来の感光材料の感光層のメインバインダーとして好適な Tg は $60 \sim 70^\circ\text{C}$ であるが、 $80 \sim 110^\circ\text{C}$ のより高い Tg のバインダーは、有機酸の熱現像時の移行を抑制し連続現像処理の汚れ防止に寄与する。但し、Tg が 110°C を超えると熱現像性を抑制するため好ましくない。

【0061】メインバインダーとは、感光層の使用バインダーにおいて 60 質量%以上を占めるバインダーを意味する。バインダーは、Tg が $80 \sim 110^\circ\text{C}$ のもの 1 種でもよいが、サブバインダーを 40 質量%以下含有していてもよい。このサブバインダーは、メインバインダーと同種のバインダーであって Tg が異なるものでも、メインバインダーとは異なるバインダーで同程度の Tg であってもよいが、上述の理由により Tg が $80 \sim 110^\circ\text{C}$ であることが基本的には好ましい。

【0062】また、上塗り層や下塗り層、特に保護層やバックコート層等の非感光層に対しては、より軟化温度の高いポリマーであるセルロースエステル類、特にトリアセチルセルロース、セルロースアセテートブチレート等のポリマーが好ましい。なお、必要に応じて、上記の

バインダーは 2 種以上を組み合わせ用いる。

【0063】このようなバインダーは、バインダーとして機能するのに効果的な量の範囲で用いられる。効果的な量の範囲は当業者が容易に決定する。例えば、感光層において少なくとも有機銀塩を保持する場合の指標としては、バインダーと有機銀塩との割合は 15 : 1 ~ 1 : 2、特に 8 : 1 ~ 1 : 1 の範囲が好ましい。即ち、感光層のバインダー量が $1.5 \sim 6 \text{ g/m}^2$ であることが好ましい。更に好ましくは $1.7 \sim 5 \text{ g/m}^2$ である。1.5 g/m^2 未満では未露光部の濃度が上昇し、使用に耐えない場合がある。

【0064】（有機銀塩）本発明において、有機銀塩は還元可能な銀源であり、有機酸及びヘテロ有機酸の銀塩、特にこの中でも長鎖の（炭素数 10 ~ 30、好ましくは 15 ~ 25）脂肪族カルボン酸及び含窒素複素環化合物の銀塩が好ましい。配位子が銀イオンに対する総安定度定数として 4.0 ~ 10.0 の値を持つような RD 17029 及び 29963 に記載された有機または無機の錯体も好ましい。これら好適な銀塩の例としては以下のものが挙げられる。

【0065】有機酸の銀塩、例えば、没食子酸、蔞酸、ベヘン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、パルミチン酸、ラウリン酸等の銀塩。銀のカルボキシアルキルチオ尿素塩、例えば、1-（3-カルボキシプロピル）チオ尿素、1-（3-カルボキシプロピル）-3, 3-ジメチルチオ尿素等の銀塩、アルデヒドとヒドロキシ置換芳香族カルボン酸とのポリマー反応生成物の銀塩乃至錯体、例えば、アルデヒド類（ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド等）とヒドロキシ置換酸類（例えば、サリチル酸、安息香酸、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸）の反応生成物の銀塩乃至錯体、チオン類の銀塩または錯体、例えば、3-（2-カルボキシエチル）-4-ヒドロキシメチル-4-チアゾリン-2-チオン、及び 3-カルボキシメチル-4-チアゾリン-2-チオン等の銀塩乃至錯体、イミダゾール、ピラゾール、ウラゾール、1, 2, 4-チアゾール及び 1H-イミダゾール、3-アミノ-5-ベンジルチオ-1, 2, 4-イミダゾール及びベンズトリアゾールから選択される窒素酸と銀との錯体または塩、サッカリン、5-クロロサリチルアルドキシム等の銀塩、及びメルカプチド類の銀塩。これらの中、好ましい銀塩としてはベヘン酸銀、アラキジン酸銀及びステアリン酸銀が挙げられる。また、本発明においては、有機銀塩が 2 種以上混合されていることが現像性を上げ、高濃度、高コントラストの銀画像を形成する上で好ましく、例えば 2 種以上の有機酸混合物に銀イオン溶液を混合して調製することが好ましい。

【0066】有機銀塩化合物は、水溶性銀化合物と、銀と錯形成する化合物を混合することにより得られるが、正混合法、逆混合法、同時混合法、特開平 9-1276

43号に記載されているようなコントロールダブルジェット法等が好ましく用いられる。例えば、有機酸にアルカリ金属塩（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等）を加えて有機酸アルカリ金属塩ソープ（例えば、ベヘン酸ナトリウム、アラキジン酸ナトリウム等）を作製した後に、コントロールダブルジェット法により、前記ソープと硝酸銀等を混合して有機銀塩の結晶を作製する。その際にハロゲン化銀粒子を混在させてもよい。

【0067】本発明に用いられる有機カルボン酸銀塩は、通常遊離有機カルボン酸と銀塩の混合物であり、本発明では全有機カルボン酸に対する有機カルボン酸銀塩の比率（モル%）を銀化率と定義する。具体的には、下記方法にて、全有機カルボン酸量、遊離有機カルボン酸量をそれぞれ求め、その差から有機カルボン酸銀塩量を計算する。

【0068】（全有機カルボン酸量の定量）

（1）試料約10mg（感光材料から剥離するときは剥離した質量）を正確に秤量し、200mlナス型フラスコ*

（9）下記測定条件にてGC測定を行う

装置：HP-5890+HP-ケミステーション

カラム：HP-1 30m×0.32mm×0.25μm（HP製）

注入口：250℃

検出器：280℃

オープン：250℃一定

キャリアガス：He

ヘッド圧：80kPa

（遊離有機カルボン酸量の定量）

（1）試料約20mgを正確に秤量し、200mlナス型フラスコに入れ、メタノール10mlを加えて1分間超音波分散を行う（遊離有機カルボン酸が抽出される）

（2）それをろ過して、ろ液を200mlナス型フラスコに入れ、乾固する（遊離有機カルボン酸が分離される）

（3）メタノール15mlと4mol/L塩酸3mlを加え、1分間超音波分散を行う

（4）テフロン（R）製沸騰石を入れ、60分間リフラックスする

※

（9）下記測定条件にてGC測定を行う

装置：HP-5890+HP-ケミステーション

カラム：HP-1 30m×0.32mm×0.25μm（HP製）

注入口：250℃

検出器：280℃

オープン：250℃一定

キャリアガス：He

ヘッド圧：80kPa

本発明においては、銀化率が90～98%であることが現像性を上げ、高濃度、高コントラストの銀画像を形成する上で好ましい。

【0069】本発明に係る有機銀塩は種々の形状が使用

*コに入れる

（2）メタノール15mlと4mol/L塩酸3mlを加え、1分間超音波分散する

（3）テフロン（R）製沸騰石を入れ、60分間リフラックスする

（4）冷却後、冷却管の上からメタノール5mlを加え、冷却管に付着したものをナス型フラスコに洗い入れる（2回）

（5）得られた反応液を酢酸エチルで抽出する（酢酸エチル100ml、水70mlを加えて分液抽出を2回行う）

（6）常温で30分間真空乾燥する

（7）10mlメスフラスコに内部標準としてベンズアントロン溶液を1ml入れる（ベンズアントロン約100mgをトルエンに溶解し、トルエンで100mlに定容する）

（8）試料をトルエンに溶かして（7）のメスフラスコに入れ、トルエンで定容する

※（5）得られた反応液に水60ml、酢酸エチル60mlを加えて、有機カルボン酸のメチルエステル化物を酢酸エチル相に抽出する。酢酸エチル抽出は2回行う

（6）酢酸エチル相を乾固し、30分間真空乾燥する

（7）10mlのメスフラスコにベンズアントロン溶液（内部標準：約100mgのベンズアントロンをトルエンに溶かし、100mlに定容したもの）1mlを入れる

（8）（6）をトルエンで溶かして、（7）のメスフラスコに入れ、トルエンで定容する

できるが、平板状の粒子が好ましい。特に、アスペクト比3が以上の平板状有機銀塩粒子で、かつ、最大面積を有する2枚のほぼ平行に相對する面（主平面）の形状異方性が小さく、感光層中での充填のため、主平面方向か

ら計測される平板状有機銀塩粒子の針状比率の平均値（後述）が1.1以上、10.0未満である粒子が好ましい。なお、更に好ましい針状比率は1.1以上5.0未満である。

【0070】また、本発明において、アスペクト比が3以上の平板状有機銀塩粒子であるとは、アスペクト比が3以上の平板状有機銀塩粒子が全有機銀塩粒子の個数の50%以上を占めることをいう。更に、本発明に係る有機銀塩粒子は、アスペクト比が3以上の平板状有機銀塩粒子が全有機銀塩粒子個数の60%以上を占めることが好ましく、更に好ましくは70%以上であり、特に好ましくは80%以上である。

【0071】本発明において、アスペクト比が3以上の平板状粒子とは、粒径と厚さの比、下記式で表されるいわゆるアスペクト比（ARと略す）が3以上の粒子である。

【0072】 $AR = \text{粒径}(\mu m) / \text{厚さ}(\mu m)$

本発明に係る平板状有機銀塩粒子のアスペクト比は、好ましくは、3～20であり、さらに好ましくは3～10である。アスペクト比が低過ぎると、有機銀塩粒子が最密され易くなり、また、アスペクト比があまりに高い場合には、有機銀塩粒子同士が重なり易く、また、くっついた状態で分散され易くなるので光散乱等が起き易くなり、その結果として感光材料の透明感の低下をもたらすので、上記記載の範囲が好ましい。

【0073】有機銀塩粒子の粒径を測定するには、分散後の有機銀塩を希釈してカーボン支持膜付きグリッド上に分散し、透過型電子顕微鏡（例えば、日本電子製、2000FX型、直接倍率5000倍）により、写真撮影を行い、粒径を測定する。平均粒径を求める場合は、スキャナにてネガ画像をデジタル画像として取り込み、適当な画像処理ソフトを用いて粒径（円相当径）を300個以上測定し、平均粒径を算出する。

【0074】有機銀塩粒子の厚さを求めるには、下記に示すようなTEM（透過型電子顕微鏡）を用いた方法により算出する。

【0075】まず、支持体上に塗布された感光性層を接着剤により適当なホルダーに貼り付け、支持体面と垂直な方向にダイヤモンドナイフを用いて厚さ0.1～0.2μmの超薄切片を作製する。作製された超薄切片を、銅メッシュに支持させ、グロー放電により親水化されたカーボン膜上に移し、液体窒素により-130℃以下に冷却しながら透過型電子顕微鏡（以下TEMと称す）を用いて、5,000～40,000倍にて明視野像を観察し、画像はフィルム、イメージングプレート、CCDカメラ等に素早く記録する。この際、観察される視野としては切片に破れや弛みがない部分を適宜選択することが好ましい。

【0076】カーボン膜としては、極薄いコロジオン、ホルムバル等有機膜に支持されたものを使用すること

が好ましい。更に、岩塩基板上にカーボン膜を形成し、基板を溶解除去して得るか、または、上記有機膜を有機溶媒、イオンエッチングにより除去して得られたカーボン単独の膜がより好ましい。TEMの加速電圧としては80～400kVが好ましく、特に好ましくは80～200kVである。

【0077】その他、電子顕微鏡観察技法及び試料作製技法の詳細については、「日本電子顕微鏡学会関東支部編／医学・生物学電子顕微鏡観察法」（丸善）、「日本電子顕微鏡学会関東支部編／電子顕微鏡生物試料作製法」（丸善）をそれぞれ参考にすることができる。

【0078】適当な媒体に記録されたTEM画像は、画像1枚を少なくとも1024画素×1024画素、好ましくは2048画素×2048画素以上に分解し、コンピュータによる画像処理を行うことが好ましい。画像処理を行うためには、フィルムに記録されたアナログ画像はスキャナ等でデジタル画像に変換し、シェーディング補正、コントラスト・エッジ強調等を必要に応じ施すことが好ましい。その後、ヒストグラムを作成し、2値化処理によって有機銀に相当する箇所を抽出する。平均厚さを求めるには、上記抽出した有機銀塩粒子の厚さを300個以上適当なソフトでマニュアル測定し、平均値を求める。

【0079】また、平板状有機銀塩粒子の針状比率の平均値は下記に方法により求められる。まず、平板状有機銀塩粒子を含む感光層のバインダーを溶解可能な有機溶媒にて膨潤させて支持体上から剥離し、上記溶媒を用いた超音波洗浄、遠心分離、上澄み除去を5回繰り返す。なお、この工程はセーフライト下に実施する。続いて、有機銀固形分濃度が0.01%になるようにMEK（メチルエチルケトン）にて希釈し超音波分散した後、グロー放電により親水化されたポリエチレンテレフタレートフィルム上に滴下し乾燥させる。

【0080】粒子が搭載されたフィルムは、真空蒸着装置にてフィルム面に対して30°の角度から厚さ3nmのPt-Cを電子ビームにより斜め蒸着した後観察に使用することが好ましい。

【0081】その他、電子顕微鏡観察技法、及び試料作製技法の詳細については、前記「日本電子顕微鏡学会関東支部編／医学・生物学電子顕微鏡観察法」（丸善）、「日本電子顕微鏡学会関東支部編／電子顕微鏡生物試料作製法」（丸善）をそれぞれ参考にすることができる。

【0082】作製した試料は、電界放射型走査電子顕微鏡（以下FE-SEMと称す）を用いて加速電圧2～4kVにて5000～20000倍にて2次電子像を観察し、適当な記録媒体への画像保存を行う。

【0083】上記処理のためには、電子顕微鏡本体からの画像信号をAD変換し、直接メモリ上にデジタル情報として記録可能な装置を用いるのが便利であるが、ポラロイド（登録商標）フィルム等に記録されたアナログ画

10

20

30

40

50

像もスキャナ等でデジタル画像に変換し、シェーディング補正、コントラスト・エッジ強調等を必要に応じ施すことにより使用することができる。

【0084】適当な媒体に記録された画像は、画像1枚を少なくとも1024画素×1024画素、好ましくは2048画素×2048画素以上に分解し、コンピュータによる画像処理を行うことが好ましい。

【0085】上記記載の画像処理の手順としては、まず、ヒストグラムを作製し2値化処理によって、アスペクト比3以上の有機銀塩粒子に相当する箇所を抽出する。やむを得ず凝集した粒子は、適当なアルゴリズムまたはマニュアル操作にて切断し、輪郭抽出を行う。その後、各粒子の最大長(MX LENG)及び粒子の最小幅(WIDTH)を少なくとも1000個の粒子に関して各々測定し、各粒子ごとに下記式にて針状比率を求める。粒子の最大長とは、粒子内の2点を直線で結んだ時の最大値をいう。粒子の最小幅とは粒子に外接する2本の平行線を引いた時、平行線の距離が最小値になる時の値をいう。

【0086】

針状比率 = $(MX LENG) \div (WIDTH)$

その後、計測された全粒子に関する針状比率の平均値を算出する。上記手順で計測を行う際にはあらかじめ、標準試料を用いて、1画素当たりの長さ補正(スケール補正)及び計測系の2次元ひずみの補正を十分に行うことが好ましい。標準試料としては、米国ダウケミカル社より市販されるユニフォーム・ラテックス・パーティクルス(DULP)が適当であり、0.1~0.3 μm の粒径に対して10%未満の変動係数を有するポリスチレン粒子が好ましく、具体的には粒径0.212 μm 、標準偏差0.0029 μm というロットが入手可能である。

【0087】画像処理技術の詳細は、「田中弘編 画像処理応用技術(工業調査会)」を参考にすることができ、画像処理プログラムまたは装置としては上記操作が可能なのであれば特に限定はされないが、一例としてニレコ社製Lux-IIIが挙げられる。

【0088】前記形状を有する有機銀塩粒子を得る方法としては、特に限定されないが、有機酸アルカリ金属塩ソーブ形成時の混合状態または前記ソーブに硝酸銀を添加する際の混合状態等を良好に保つことや、ソーブと反応する硝酸銀の割合を最適にすること等が有効である。

【0089】本発明に係る平板状有機銀塩粒子は必要に応じバインダーや界面活性剤等と共に予備分散した後、メディア分散機または高圧ホモジナイザ等で分散粉碎することが好ましい。上記予備分散にはアンカー型、ペラ型等の一般的攪拌機や高速回転遠心放射型攪拌機(ディゾルバ)、高速回転剪断型攪拌機(ホモミキサ)を使用することができる。

【0090】また、上記メディア分散機としては、ボールミル、遊星ボールミル、振動ボールミル等の転動ミル

や、媒体攪拌ミルであるビーズミル、アトライター、その他バスケットミル等を用いることが可能であり、高圧ホモジナイザとしては壁、プラグ等に衝突するタイプ、液を複数に分けてから高速で液同士を衝突させるタイプ、細いオリフィスを通過させるタイプ等様々なタイプを用いることができる。

【0091】メディア分散時に使用されるセラミックスビーズに用いられるセラミックスとしては、例えば、 Al_2O_3 、 $BaTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、 MgO 、 ZrO 、 BeO 、 Cr_2O_3 、 SiO_2 、 $SiO_2-Al_2O_3$ 、 Cr_2O_3-MgO 、 $MgO-CaO$ 、 $MgO-C$ 、 $MgO-Al_2O_3$ (スピネル)、 SiC 、 TiO_2 、 K_2O 、 Na_2O 、 BaO 、 PbO 、 B_2O_3 、 $SrTiO_3$ (チタン酸ストロンチウム)、 $BeAl_2O_4$ 、 $Y_3Al_5O_{12}$ 、 $ZrO_2-Y_2O_3$ (立方晶ジルコニア)、 $3BeO-Al_2O_3-6SiO_2$ (合成エメラルド)、 C (合成ダイヤモンド)、 Si_2O-nH_2O 、チッカ珪素、イットリウム安定化ジルコニア、ジルコニア強化アルミナ等が好ましい。分散時におけるビーズや分散機との摩擦による不純物生成が少ない等の理由から、イットリウム安定化ジルコニア、ジルコニア強化アルミナ(これらジルコニアを含有するセラミックスを以下においてジルコニアと略す)が特に好ましく用いられる。

【0092】本発明に係る平板状有機銀塩粒子を分散する際に用いられる装置類において、有機銀塩粒子が接触する部材の材質としてジルコニア、アルミナ、窒化珪素、窒化ホウ素等のセラミックス類またはダイヤモンドを用いることが好ましく、中でも、ジルコニアを用いることが好ましい。

【0093】上記分散を行う際、バインダー濃度は有機銀塩質量の0.1~10%添加することが好ましく、予備分散から本分散を通して液温が45℃を上回らないことが好ましい。また、本分散の好ましい運転条件としては、例えば高圧ホモジナイザを分散手段として用いる場合には、29.42~98.06MPa、運転回数は2回以上が好ましい。また、メディア分散機を分散手段として用いる場合には、周速が6~13m/秒が好ましい。

【0094】また、本発明に係る感光材料において好ましい態様は、感光材料の支持体面と垂直な断面を電子顕微鏡で観察した時、0.025 μm^2 未満の投影面積を示す有機銀塩粒子の割合が有機銀塩粒子の全投影面積の70%以上で、かつ、0.2 μm^2 以上の投影面積を示す粒子の割合が有機銀塩粒子の全投影面積の10%以下である感光性乳剤を塗布してなるものである。このような場合、感光性乳剤中において有機銀塩粒子の凝集が少なく、かつ、均一に分布した状態を得ることができる。

【0095】このような特徴を有する感光性乳剤を作製する条件としては、特に限定されないが、有機酸アルカリ金属塩ソーブ形成時の混合状態または前記ソーブに硝

10

20

30

40

50

酸銀を添加する際の混合状態等を良好に保つことや、ソーブと反応する硝酸銀の割合を最適にすること、分散粉碎にはメディア分散機または高圧ホモジナイザ等で分散すること、その際バインダー濃度は有機銀塩質量の0.1~10%添加すること、乾燥から本分散終了までの温度が45℃を上回らないこと等に加えて、調液時にはディゾルバを使用し周速2.0m/秒以上で攪拌すること等が好ましい条件として挙げられる。

【0096】上記記載のような特定の投影面積値を有する有機銀塩粒子の投影面積の全投影面積に占める割合等は、上記記載の平板状粒子の平均厚さを求める個所で記載したのと同様に、TEM（透過型電子顕微鏡）を用いた方法により、有機銀塩に相当する個所を抽出し得ることができる。

【0097】この際に凝集した有機銀塩はひとつの粒子と見なして処理し、各粒子の面積（AREA）を求める。同様に少なくとも1,000個、好ましくは2,000個の粒子について面積を求め、それぞれについて、A:0.025 μm^2 未満、B:0.025 μm^2 以上0.2 μm^2 未満、C:0.2 μm^2 以上の3つの群に分類する。本発明の感光材料は、A群に属する粒子の面積の合計が測定された全粒子の面積の70%以上であり、かつC群に属する粒子の面積の合計が測定された全粒子の面積の10%以下を満たすものであることが好ましい。

【0098】本発明に係る有機銀塩粒子は、単分散粒子であることが好ましく、好ましい単分散度としては1~30%であり、この範囲の単分散粒子にすることにより、濃度の高い画像が得られる。ここでいう単分散度とは、下記式で定義される。

【0099】単分散度 = (粒径の標準偏差) / (粒径の平均値) × 100

上記記載の有機銀塩の平均粒径（円相当径）は0.01~0.2 μm が好ましく、更に好ましくは、0.02~0.15 μm である。なお、平均粒径（円相当径）とは、電子顕微鏡で観察される個々の粒子像と等しい面積を有する円の直径を表す。

【0100】本発明においては感光材料の失透を防ぐためには、ハロゲン化銀及び有機銀塩の総量は、銀量に換算して感光材料1 m^2 当たり0.5~2.2gであることが好ましい。この範囲にすることで医用画像として好ましい画像が得られる。

【0101】（ハロゲン化銀）本発明における感光性ハロゲン化銀粒子について説明する。なお、本発明における感光性ハロゲン化銀粒子とは、ハロゲン化銀結晶の固有の性質として本来的に、または、人為的に物理化学的な方法により、可視光ないし赤外光を吸収しハロゲン化銀結晶内または結晶表面において物理化学的な変化が起こり得るように調製されたハロゲン化銀結晶粒子をいう。

【0102】本発明に用いられるハロゲン化銀粒子自体

は、P. Glafkides著Chimie et Physique Photographique (Paul Montel社刊、1967年)、G. F. Duffin著Photographic Emulsion Chemistry (The Focal Press刊、1966年)、V. I. Zelikman et al著Making and Coating Photographic Emulsion (The Focal Press刊、1964年)等に記載された方法を用いてハロゲン化銀粒子乳剤として調製することができる。即ち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれでもよく、また可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる方法としては、片側混合法、同時混合法、それらの組合せ等のいずれを用いてもよいが、上記方法の中でも形成条件をコントロールしつつハロゲン化銀粒子を調製する所謂コントロールダブルジェット法が好ましい。ハロゲン組成としては特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀、臭化銀、沃臭化銀、沃化銀のいずれであってもよい。

【0103】粒子形成は通常、ハロゲン化銀種粒子

（核）生成と粒子成長の2段階に分けられ、一度にこれらを連続的に行う方法でもよく、また核（種粒子）形成と粒子成長を分離して行う方法でもよい。粒子形成条件であるpAg、pH等をコントロールして粒子形成を行うコントロールダブルジェット法が粒子形状やサイズのコントロールができるので好ましい。例えば、核生成と粒子成長を分離して行う場合には、先ず可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩をゼラチン水溶液中で均一、急速に混合させ核（種粒子）生成（核生成工程）した後、コントロールされたpAg、pH等の下で可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を供給しつつ、粒子成長させる粒子成長工程によりハロゲン化銀粒子を調製する。粒子形成後、脱塩工程により不要な塩類等をヌードル法、フロキュレーション法、限外濾過法、電気透析法等の公知の脱塩法により除くことで所望のハロゲン化銀乳剤を得ることができる。

【0104】本発明のハロゲン化銀は、画像形成後の白濁を低く抑えるため、及び良好な画質を得るために平均粒子サイズが小さい方が好ましく、平均粒子サイズが0.2 μm 以下、より好ましくは0.01~0.17 μm 、特に0.02~0.14 μm が好ましい。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子が立方体あるいは八面体のいわゆる正常晶である場合には、ハロゲン化銀粒子の稜の長さをいう。また、ハロゲン化銀粒子が平板状粒子である場合には主表面の投影面積と同面積の円像に換算したときの直径をいう。

【0105】本発明において、ハロゲン化銀粒子の粒子サイズは単分散であることが好ましい。ここでいう単分散とは、下記式で求められる粒子サイズの変動係数が30%以下をいう。好ましくは20%以下であり、更に好

10

20

30

40

50

ましくは15%以下である。

【0106】粒子サイズの変動係数%＝粒径の標準偏差／粒径の平均値×100

ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体、八面体、14面体粒子、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができるが、これらの中、特に、立方体、八面体、14面体、平板状ハロゲン化銀粒子が好ましい。

【0107】平板状ハロゲン化銀粒子を用いる場合の平均アスペクト比は、好ましくは1.5～100、より好ましくは2～50がよい。これらは米国特許第5,264,337号、同第5,314,798号、同第5,320,958号等に記載されており、容易に目的の平板状粒子を得ることができる。更に、ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。

【0108】ハロゲン化銀粒子外表面の晶癖については特に制限はないが、ハロゲン化銀粒子表面への増感色素の吸着反応において、晶癖（面）選択性を有する分光増感色素を使用する場合には、その選択性に適応する晶癖を相対的に高い割合で有するハロゲン化銀粒子を使用することが好ましい。例えば、ミラー指数〔100〕の結晶面を選択的に吸着する増感色素を使用する場合には、ハロゲン化銀粒子外表面において〔100〕面の占める割合が高いことが好ましく、この割合が50%以上、更には70%以上、特に80%以上であることが好ましい。なお、ミラー指数〔100〕面の比率は、増感色素の吸着における〔111〕面と〔100〕面との吸着依存性を利用したT. Tani, J. Imaging Sci., 29, 165 (1985年)により求めることができる。

【0109】本発明に用いられるハロゲン化銀粒子は、該粒子形成時に平均分子量5万以下の低分子量ゼラチンを用いて調製することが好ましいが、特にハロゲン化銀粒子の核形成時に用いることが好ましい。

【0110】本発明において低分子量ゼラチンは、平均分子量5万以下のものであり、好ましくは2000～40000、更には5000～25000である。ゼラチンの平均分子量はゲル濾過クロマトグラフィーで測定することができる。

【0111】低分子量ゼラチンは、通常用いられる平均分子量10万程度のゼラチン水溶液にゼラチン分解酵素を加えて酵素分解したり、酸またはアルカリを加えて加熱し加水分解したり、大気圧下または加圧下での加熱により熱分解したり、超音波照射して分解したり、それらの方法を併用したりして得ることができる。

【0112】核形成時の分散媒の濃度は5質量%以下が好ましく、0.05～3.0質量%の低濃度で行うのが有効である。

【0113】本発明に用いられるハロゲン化銀粒子は、

粒子形成時に下記の一般式で示される化合物を用いることが好ましい。

【0114】一般式

$YO(CH_2CH_2O)_p(CH(CH_3)CH_2O)_q(CH_2CH_2O)_nY$

式中、Yは水素原子、 $-SO_3M$ 、または $-COO-B-$ を、Mは水素原子、アルカリ金属原子、アンモニウム基または炭素原子数5以下のアルキル基にて置換されたアンモニウム基を、Bは有機2塩基性酸を形成する鎖状または環状の基を表す。m及びnは各々0～50を、pは1～100を表す。

【0115】上記の一般式で表されるポリエチレンオキシド化合物は、ハロゲン化銀写真感光材料を製造するに際し、ゼラチン水溶液を製造する工程、ゼラチン溶液に水溶性ハロゲン化物及び水溶性銀塩を添加する工程、乳剤を支持体上に塗布する工程等、乳剤原料を攪拌したり、移動したりする場合の著しい発泡に対する消泡剤として好ましく用いられてきたものであり、消泡剤として用いる技術は、例えば特開昭44-9497号に記載されている。上記一般式で表されるポリエチレンオキシド化合物は核形成時の消泡剤としても機能する。

【0116】上記一般式で表される化合物は銀に対して1質量%以下で用いるのが好ましく、より好ましくは0.01～0.1質量%で用いる。

【0117】上記一般式で表されるポリエチレンオキシド化合物は核形成時に存在していればよく、核形成前の分散媒中に予め加えておくのが好ましいが、核形成中に添加してもよいし、核形成時に使用する銀塩水溶液やハライド水溶液に添加して用いてもよい。好ましくは、ハライド水溶液若しくは両方の水溶液に0.01～2.0質量%で添加して用いることである。また、本発明の化合物は核形成工程の少なくとも50%に亘る時間で存在せしめるのが好ましく、更に好ましくは70%以上に亘る時間で存在せしめる。上記一般式で表される化合物は粉末で添加しても、メタノール等の溶媒に溶かして添加してもよい。

【0118】なお、核形成時の温度は5～60℃、好ましくは15～50℃であり、一定の温度であっても、昇温パターン（例えば、核形成開始時の温度が25℃で、核形成中徐々に温度を上げ、核形成終了時の温度が40℃のような場合）やその逆のパターンであっても前記温度範囲内で制御するのが好ましい。

【0119】核形成に用いる銀塩水溶液及びハライド水溶液の濃度は3.5モル/L以下が好ましく、更には0.01～2.5モル/Lの低濃度域で使用されるのが好ましい。核形成時の銀イオンの添加速度は、反応液1L当たり 1.5×10^{-3} ～ 3.0×10^{-1} モル/分が好ましく、更に好ましくは 3.0×10^{-3} ～ 8.0×10^{-2} モル/分である。

【0120】核形成時のpHは1.7～10の範囲に設

定できるが、アルカリ側の pH では形成する核の粒径分布を広げるため好ましくは pH 2～6 である。また、核形成時の pBr は 0.05～3.0、好ましくは 1.0～2.5、更に好ましくは 1.5～2.0 である。

【0121】本発明に係るハロゲン化銀粒子はいかなる方法で画像形成層に添加されてもよく、このときハロゲン化銀粒子は還元可能な銀源（有機銀塩）に近接するように配置するのが好ましい。

【0122】本発明に係るハロゲン化銀粒子は予め調製しておき、これを有機銀塩粒子を調製するための溶液に添加するのが、ハロゲン化銀調製工程と有機銀塩粒子調製工程を分離して扱えるので製造コントロール上も好ましいが、英国特許第 1,447,454 号明細書に記載されているように、有機銀塩粒子を調製する際にハライドイオン等のハロゲン成分を有機銀塩形成成分と共存させ、これに銀イオンを注入することで有機銀塩粒子の生成とほぼ同時に生成させることもできる。

【0123】また、有機銀塩にハロゲン含有化合物を作用させ、有機銀塩のコンバージョンによりハロゲン化銀粒子を調製することも可能である。即ち、予め調製された有機銀塩の溶液もしくは分散液、または有機銀塩を含むシート材料にハロゲン化銀形成成分を作用させて、有機銀塩の一部を感光性ハロゲン化銀に変換することもできる。

【0124】ハロゲン化銀形成成分としては、無機ハロゲン化合物、オニウムハライド類、ハロゲン化炭化水素類、N-ハロゲン化合物、その他の含ハロゲン化合物があり、その具体例については米国特許第 4,009,039 号、同第 3,457,075 号、同第 4,003,749 号、英国特許第 1,498,956 号各明細書及び特開昭 53-27027 号、同 53-25420 号各公報に詳説される金属ハロゲン化物、ハロゲン化アンモニウム等の無機ハロゲン化物、例えばトリメチルフェニルアンモニウムブロマイド、セチルエチルジメチルアンモニウムブロマイド、トリメチルベンジルアンモニウムブロマイドのようなオニウムハライド類、例えばヨードフォルム、プロモフォルム、四塩化炭素、2-ブロム-2-メチルプロパン等のハロゲン化炭化水素類、N-ブロム琥珀酸イミド、N-ブロムフタルイミド、N-ブロムアセトアミド等の N-ハロゲン化合物、その他例えば、塩化トリフェニルメチル、臭化トリフェニルメチル、2-ブロム酢酸、2-ブロムエタノール、ジクロロベンゾフェノン等がある。このように、ハロゲン化銀を有機酸銀とハロゲンイオンとの反応により有機酸銀塩中の銀の一部または全部をハロゲン化銀に変換することによって調製することもできる。また、別途調製したハロゲン化銀に有機銀塩の一部をコンバージョンすることで製造したハロゲン化銀粒子を併用してもよい。

【0125】これらのハロゲン化銀粒子は、別途調製したハロゲン化銀粒子、有機銀塩のコンバージョンによる

ハロゲン化銀粒子とも、有機銀塩 1 モルに対し 0.001～0.7 モル、好ましくは 0.03～0.5 モル使用するのが好ましい。

【0126】（ドーパント）本発明に用いられるハロゲン化銀には、元素周期律表の 6～11 族に属する遷移金属のイオンを含有することが好ましい。上記の金属としては、W、Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Au が好ましい。これらは 1 種類でも同種あるいは異種の金属錯体を 2 種以上併用してもよい。これらの金属イオンは金属塩をそのままハロゲン化銀に導入してもよいが、金属錯体または錯体イオンの形でハロゲン化銀に導入できる。好ましい含有率は銀 1 モルに対し $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルが好ましく、 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-4}$ がより好ましい。本発明においては、遷移金属錯体または錯体イオンは下記一般式で表されるものが好ましい。

【0127】一般式 $[ML_m]^n$

式中、M は元素周期表の 6～11 族の元素から選ばれる遷移金属、L は配位子を表し、m は 0、-、2-、3- または 4- を表す。L で表される配位子の具体例としては、ハロゲンイオン（弗素イオン、塩素イオン、臭素イオン、沃素イオン）、シアナイド、シアナート、チオシアナート、セレノシアナート、テルロシアナート、アジド及びアコの各配位子、ニトロシル、チオニトロシル等が挙げられ、好ましくはアコ、ニトロシル及びチオニトロシル等である。アコ配位子が存在する場合には、配位子の一つまたは二つを占めることが好ましい。L は同一でもよく、また異なってもよい。

【0128】これらの金属のイオンまたは錯体イオンを提供する化合物は、ハロゲン化銀粒子形成時に添加し、ハロゲン化銀粒子中に組み込まれることが好ましく、ハロゲン化銀粒子の調製、つまり核形成、成長、物理熟成、化学増感の前後のどの段階で添加してもよいが、特に核形成、成長、物理熟成の段階で添加するのが好ましく、更には核形成、成長の段階で添加するのが好ましく、最も好ましくは核形成の段階で添加する。添加に際しては、数回に渡って分割して添加してもよく、ハロゲン化銀粒子中に均一に含有させることもできるし、特開昭 63-29603 号、特開平 2-306236 号、同 3-167545 号、同 4-76534 号、同 6-110146 号、同 5-273683 号等に記載されているように粒子内に分布を持たせて含有させることもできる。

【0129】これらの金属化合物は、水あるいは適当な有機溶媒（例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類）に溶解して添加することができるが、例えば、金属化合物の粉末の水溶液もしくは金属化合物と NaCl、KCl とを一緒に溶解した水溶液を、粒子形成中の水溶性銀塩溶液または水溶性ハライド溶液中に添加しておく方法、あるいは

銀塩溶液とハライド溶液が同時に混合されるとき第3の水溶液として添加し、3液同時混合の方法でハロゲン化銀粒子を調製する方法、粒子形成中に必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入する方法、あるいはハロゲン化銀調製時に予め金属のイオンまたは錯体イオンをドープしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させる方法等がある。特に、金属化合物の粉末の水溶液もしくは金属化合物とNaCl、KClとを一緒に溶解した水溶液を水溶性ハライド溶液に添加する方法が好ましい。粒子表面に添加する時には、粒子形成直後または物理熟成時途中もしくは終了時または化学熟成時に必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入することもできる。

【0130】別途調製した感光性ハロゲン化銀粒子はヌードル法、フロキュレーション法、限外濾過法、電気透析法等の公知の脱塩法により脱塩することができるが、熱現像感光材料においては脱塩しないで用いることもできる。

【0131】（非ポリハロゲン化合物系カブリ防止剤、画像安定剤）前述のように、従来の感光材料と比較して、本発明にかかる感光材料の構成上の最大の相違点は、現像処理の前後を問わず、カブリやプリントアウト銀（焼出し銀）の発生の原因となり得る感光性ハロゲン化銀、カルボン酸銀及び現像剤が多量に含有されていることである。このため、本発明にかかる感光材料には、現像前ばかりでなく現像後の保存安定性を維持するための高度のカブリ防止及び画像安定化技術が必須である。従来は、カブリ核の成長及び現像を抑制する芳香族性複素環化合物の他に、カブリ核を酸化消滅する機能を有する酢酸水銀のよな水銀化合物が非常に有効な保存安定化剤として使用されていたが、この水銀化合物の使用が安全性及び環境保全性上の問題であった。

【0132】以下、本発明の感光材料に用いられるカブリ防止及び画像安定化剤について説明する。本発明の感光材料に用いられる還元剤としては、後述するように、主に、ビスフェノール類やスルホンアミドフェノール類のようなプロトンをもった還元剤が用いられているので、これらの水素を引き抜くことができる活性種を発生することにより還元剤を不活性化できる化合物が含有されていることが好ましい。無色の光酸化性物質として、露光時にフリーラジカルを反応活性種として生成可能な化合物が好ましい。

【0133】従って、これらの機能を有する化合物であればいかなる化合物でもよいが、複数の原子からなる有

機フリーラジカルが好ましい。かかる機能を有し、かつ感光材料に格別の弊害を生じることのない化合物であればいかなる構造を持った化合物でもよい。

【0134】また、これらのフリーラジカルを発生する化合物としては、発生するフリーラジカルが還元剤と反応し不活性化するに十分な時間接触できる位の安定性をもたせるために炭素環式、または複素環式の芳香族基を有するものが好ましい。

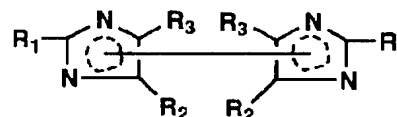
【0135】これらの化合物の代表的なものとして以下に挙げるビイミダゾリル化合物、ヨードニウム化合物を挙げるができる。

【0136】ビイミダゾリル化合物としては以下の一般式〔1〕により表されるものが挙げられる。

【0137】

【化14】

一般式〔1〕

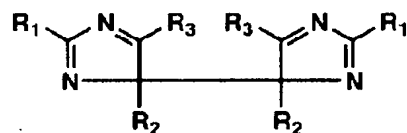


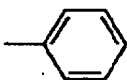
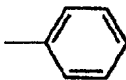
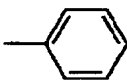
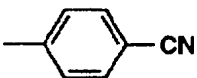
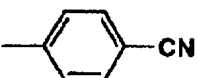
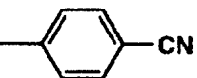
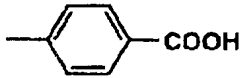
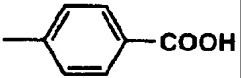
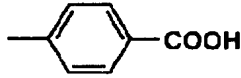
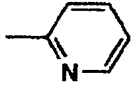
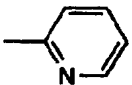
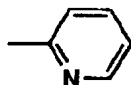
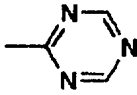
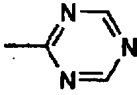
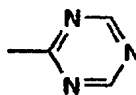
【0138】式中、R₁、R₂及びR₃（同一または相異なる）の各々はアルキル基（例えば、メチル、エチル、ヘキシル）、アルケニル基（例えば、ビニル、アリル）、アルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、オクチルオキシ）、アリール基（例えば、フェニル、ナフチル、トリル）、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、アリーロキシ基（例えば、フェノキシ）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ、ブチルチオ）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ）、アシル基（例えば、アセチル、プロピオニル、ブチリル、バレリル）、スルフォニル基（例えば、メチルスルフォニル、フェニルスルフォニル）、アシルアミノ基、スルフォニルアミノ基、アシルオキシ基（例えば、アセトキシ、ベンゾキシ）、カルボキシ基、シアノ基、スルフォ基及びアミノ基を示す。これらの内、より好適な置換基はアリール基、アルケニル基及びシアノ基である。

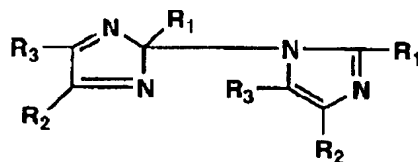
【0139】上記のビイミダゾリル化合物は米国特許第3,734,733号及び英国特許第1,271,177号に記載されている製造方法及びそれに準じた方法により製造することができる。好ましい具体例を以下に挙げる。

【0140】

【化15】



	R ₁	R ₂	R ₃
BI-1	H	CN	H
BI-2	CN	H	CN
BI-3	CF ₃	H	CF ₃
BI-4			
BI-5			
BI-6			
BI-7	H	-CH=CH ₂	H
BI-8			
BI-9			



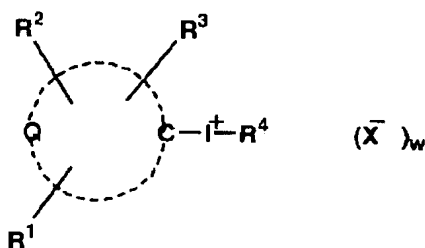
	R ₁	R ₂	R ₃
BI-10	H		
BI-11	CN	H	H
BI-12	CN		
BI-13	H		
BI-14	H	CF ₃	H
BI-15	H		
BI-16	H		

【0142】また、同様に好適な化合物として以下の一般式〔2〕で示されるヨードニウム化合物を挙げることができる。

【0143】

【化17】

一般式〔2〕



【0144】式中、Qは、5、6または7員環を完成するのに必要な原子を包含し、かつ、該必要な原子は炭素原子、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子から選ばれる。R¹、R²及びR³（同一または相異なる）の各々は水素原子、アルキル基（例えば、メチル、エチル、ヘキシル）、アルケニル基（例えば、ビニル、アリル）、アルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、オクチルオキ

シ）、アリール基（例えば、フェニル、ナフチル、トリル）、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ、ブチルチオ）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ）、アシル基（例えば、アセチル、プロピオニル、ブチリル、バレリル）、スルフォニル基（例えば、メチルスルフォニル、フェニルスルフォニル）、アシルアミノ基、スルフォニルアミノ基、アシルオキシ基（例えば、アセトキシ、ベンゾキシ）、カルボキシル基、シアノ基、スルフォ基及びアミノ基を示す。これらのうちより好適な置換基はアリール基、アルケニル基及びシアノ基である。

【0145】R⁴はアセテート、ベンゾエート、トリフルオロアセテートのようなカルボキシレート基及びO⁻を示す。Wは0または1を表す。

【0146】X⁻はアニオン性対イオンであり、好適な例としては、CH₃CO₂⁻、CH₃SO₃⁻及びPF₆⁻である。

【0147】R³がスルフォ基またはカルボキシル基のときは、Wは0で、かつR⁴はO⁻である。

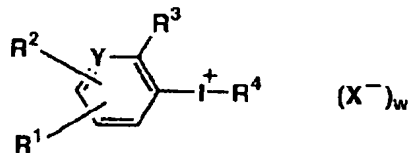
【0148】なお、R¹、R²及びR³の何れかは互いに結合して環を形成してもよい。これらのうち特に好まし

い化合物は以下の一般式〔3〕で表される。

【0149】

【化18】

一般式〔3〕



【0150】式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 X^- 及び W 等は前記一般式〔2〕と同じものを表し、 Y は炭素原子（ $-CH=$ ）を表しベンゼン環を形成するか、または窒素原子（ $-N=$ ）を表しピリジン環を形成する。

【0151】上記のヨードニウム化合物はOrg. Syn., 1961及び”Fieser著Advanced Organic Chemistry” (Reinhold, N. Y., 1961)に記載されている製造方法及びそれに準じた方法によって合成できる。

【0152】上記の一般式〔1〕及び〔2〕で表される化合物の添加量は0.001～0.1モル/ m^2 、好ましくは、0.005～0.05モル/ m^2 である。なお、本化合物はいかなる構成層中にも含有させることができるが、還元剤の近傍に含有させることが好ましい。

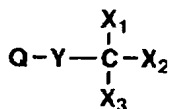
【0153】（ポリハロゲン化合物系カブリ防止剤、画像安定剤）また、本発明においては、還元剤を不活性化し還元剤が有機銀塩を銀に還元できないようにする化合物として、反応活性種がハロゲン原子でないものが好ましいが、ハロゲン原子を活性種として放出する化合物も、本発明のハロゲン原子でない活性種を放出する化合物と併用することにより、使用することができる。ハロゲン原子を活性種として放出できる化合物も多くのもが知られており、併用により良好な効果が得られる。

【0154】これらの活性ハロゲン原子を生成する化合物の具体例としては、以下に挙げる一般式〔4〕の化合物がある。

【0155】

【化19】

一般式〔4〕



【0156】式中、 Q はアリール基またはヘテロ環基を表す。 X_1 、 X_2 及び X_3 は水素原子、ハロゲン原子、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルフォニル基、アリール基を表すが、少なくとも一つはハロゲン原子である。 Y は $-C(=O)-$ 、 $-SO-$ または $-SO_2-$ を表す。

【0157】 Q で表されるアリール基は、単環または縮環していてもよく、好ましくは炭素数6～30の単環または二環のアリール基（例えばフェニル、ナフチル等）であり、より好ましくはフェニル基、ナフチル基であり、更に好ましくはフェニル基である。

【0158】 Q で表されるヘテロ環基は、 N 、 O または S の少なくとも一つの原子を含む3～10員の飽和もしくは不飽和のヘテロ環基であり、これらは単環であってもよいし、更に他の環と縮合環を形成してもよい。

10 【0159】ヘテロ環基として好ましくは、縮合環を有していてもよい5～6員の不飽和ヘテロ環基であり、より好ましくは縮合環を有していてもよい5～6員の芳香族ヘテロ環基である。更に好ましくは窒素原子を含む縮合環を有していてもよい5～6員の芳香族ヘテロ環基であり、特に好ましくは窒素原子を1～4原子含む縮合環を有していてもよい5～6員の芳香族ヘテロ環基である。このようなヘテロ環基におけるヘテロ環として好ましくは、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、インドール、インダゾール、プリン、チアジアゾール、オキサジアゾール、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、アクリジン、フェナントロリン、フェナジン、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、インドレニン、テトラザインデンであり、より好ましくはイミダゾール、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、チアジアゾール、オキサジアゾール、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、テトラザインデンであり、更に好ましくはイミダゾール、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、チアジアゾール、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、テトラゾール、チアゾール、ベンズイミダゾール、ベンズチアゾールであり、特に好ましくはピリジン、チアジアゾール、キノリン、ベンズチアゾールである。

40 【0160】 Q で表されるアリール基及びヘテロ環基は $-Y-C(X_1)(X_2)(X_3)$ の他に置換基を有していてもよく、置換基として好ましくはアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、ウレイド基、リン酸アミド基、ハロゲン原子、シアノ基、ス

ルホ基、カルボキシ基、ニトロ基、ヘテロ環基であり、より好ましくはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、ウレイド基、リン酸アミド基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヘテロ環基であり、更に好ましくはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヘテロ環基であり、特に好ましくはアルキル基、アリール基、ハロゲン原子である。

【0161】 X_1 、 X_2 及び X_3 は好ましくはハロゲン原子、ハロアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、ヘテロ環基であり、より好ましくはハロゲン原子、ハロアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルホニル基であり、更に好ましくはハロゲン原子、トリハロメチル基であり、特に好ましくはハロゲン原子である。ハロゲン原子の中でも好ましくは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であり、更に好ましくは塩素原子、臭素原子であり、特に好ましくは臭素原子である。

【0162】 Y は $-C(=O)-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ を表し、好ましくは $-SO_2-$ である。

【0163】これらの化合物の添加量は、実質的にハロゲン化銀の生成によるプリントアウト銀の増加が問題にならない範囲が好ましく、前記活性ハロゲンラジカルを生成しない化合物に対する比率で、最大150%以下、更に好ましくは100%以下であることが好ましい。

【0164】なお、上記の化合物の他に、本発明の感光材料中には、従来カブリ防止剤として知られている化合物が含まれてもよいが、上記の化合物と同様な反応活性種を生成することができる化合物であっても、カブリ防止機構が異なる化合物であってもよい。例えば、米国特許第3,589,903号、同第4,546,075号、同第4,452,885号、特開昭59-57234号、米国特許第3,874,946号、同第4,756,999号、特開平9-288328号、特開平9-90550号明細書に記載されている化合物が挙げられる。さらに、その他のカブリ防止剤としては、米国特許第5,028,523号及び欧州特許第600,587号、同第605,981号、同第631,176号明細書に開示されている化合物が挙げられる。

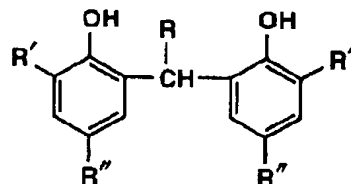
【0165】(還元剤)本発明の感光材料には内蔵させる好適な還元剤の例は、米国特許第3,770,448号、同第3,773,512号、同第3,593,863号、及びResearch Disclosure

(以後RDと略す場合がある)17029及び29963に記載されており、公知の還元剤の中から適宜選択して使用することができるが、有機銀塩に脂肪族カルボン酸銀塩を使用する場合には、2個以上のフェノール基がアルキレン基または硫黄によって連結されたポリフェノール類、特にフェノール基のヒドロキシ置換位置に隣接した位置の少なくとも一つにアルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、*t*-ブチル基、シクロヘキシル基等)またはアシル基(例えばアセチル基、プロピオニル基等)が置換したフェノール基の2個以上がアルキレン基または硫黄によって連結されたビスフェノール類、例えば下記の一般式(A)で示される化合物が好ましい。

【0166】

【化20】

一般式(A)



【0167】式中、 R は水素原子、または炭素原子数1~10のアルキル基(例えば、イソプロピル、ブチル、2,4,4-トリメチルペンチル)を表し、 R' 及び R'' は炭素原子数1~5のアルキル基(例えば、メチル、エチル、*t*-ブチル)を表す。

【0168】その他、米国特許第3,589,903号、同第4,021,249号若しくは英国特許第1,486,148号各明細書及び特開昭51-51933号、同50-36110号、同50-116023号、同52-84727号若しくは特公昭51-35727号公報に記載されたポリフェノール化合物、例えば、2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチル、6,6'-ジブromo-2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチル等の米国特許第3,672,904号明細書に記載されたビスナフトール類、更に、例えば、4-ベンゼンスルホンアミドフェノール、2-ベンゼンスルホンアミドフェノール、2,6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノール、4-ベンゼンスルホンアミドナフトール等の米国特許第3,801,321号明細書に記載されているようなスルホンアミドフェノールまたはスルホンアミドナフトール類も挙げることができる。

【0169】前記一般式(A)で表される化合物を始めとする還元剤の使用量は好ましくは銀1モル当り 1×10^{-2} ~10モル、特に 1×10^{-2} ~1.5モルである。

【0170】本発明の感光材料に使用される還元剤の量は、有機銀塩や還元剤の種類、その他の添加剤によって

変化するが、一般的には有機銀塩 1 モル当たり 0.05 ~ 10 モル好ましくは 0.1 ~ 3 モルが適当である。またこの量の範囲内において、上述した還元剤は 2 種以上併用されてもよい。本発明においては、前記還元剤を塗布直前に感光性ハロゲン化銀及び有機銀塩粒子及び溶媒からなる感光乳剤溶液に添加混合して塗布した方が、停滞時間による写真性能変動が小さく好ましい場合がある。

【0171】（化学増感）本発明に係るハロゲン化銀粒子には化学増感を施すことができる。例えば、特願 2000-057004 明細書及び特願 2000-061942 明細書に開示されている方法等により、硫黄等のカルコゲンを放出する化合物や金イオン等の貴金属イオンを放出する貴金属化合物の利用により化学増感中心（化学増感核）を形成付与できる。

【0172】本発明においては、以下に示すカルコゲン原子を含有する有機増感剤により化学増感されているのが好ましい。

【0173】これらカルコゲン原子を含有する有機増感剤は、ハロゲン化銀へ吸着可能な基と不安定カルコゲン原子部位を有する化合物であることが好ましい。

【0174】これらの有機増感剤としては、特開昭 60-150046 号、特開平 4-109240 号、特開平 11-218874 号等の明細書に開示されている種々の構造を有する有機増感剤を用いることができるが、それらのうちカルコゲン原子が炭素原子またはリン原子と二重結合で結ばれている構造を有する化合物の少なくとも 1 種であることが好ましい。

【0175】本発明において有機増感剤としてのカルコゲン化合物の使用量は、使用するカルコゲン化合物、ハロゲン化銀粒子、化学増感を施す際の反応環境等により変わるが、ハロゲン化銀 1 モル当たり、 10^{-8} ~ 10^{-2} モルが好ましく、より好ましくは 10^{-7} ~ 10^{-3} モルを用いる。本発明における化学増感環境としては特に制限はないが、感光性ハロゲン化銀粒子上のカルコゲン化銀または銀核を消滅あるいはそれらの大きさを減少させる化合物の存在下において、また特に銀核を酸化しうる酸化剤の共存下においてカルコゲン原子を含有する有機増感剤を用いてカルコゲン増感を施すことが好ましく、増感条件として、pAg としては 6 ~ 11 が好ましく、より好ましくは 7 ~ 10 であり、pH は 4 ~ 10 が好ましく、より好ましくは 5 ~ 8、また、温度は 30℃ 以下で増感を施すことが好ましい。従って、本発明の銀塩感光材料においては、前記感光性ハロゲン化銀が、粒子上の銀核を酸化しうる酸化剤の共存下において、カルコゲン原子を含有する有機増感剤を用いて温度 30℃ 以下において化学増感を施し、かつ、有機銀塩と混合して分散し脱水及び乾燥した感光性乳剤を用いることが好ましい。

【0176】また、これらの有機増感剤を用いた化学増

感は、分光増感色素またはハロゲン化銀粒子に対して吸着性を有するヘテロ原子含有化合物の存在下で行われることが好ましい。ハロゲン化銀に吸着性を有する化合物の存在下化学増感を行うことで、化学増感中心核の分散化を防ぐことができ、高感度、低カブリを達成できる。本発明において用いられる分光増感色素については後述するが、ハロゲン化銀に吸着性を有するヘテロ原子含有化合物とは、特開平 3-24537 号に記載されている含窒素複素環化合物が好ましい例として挙げられる。本発明に用いられる含窒素複素環化合物において、複素環としてはピラゾール環、ピリミジン環、1, 2, 4-トリアゾール環、1, 2, 3-トリアゾール環、1, 3, 4-チアジアゾール環、1, 2, 3-チアジアゾール環、1, 2, 4-チアジアゾール環、1, 2, 5-チアジアゾール環、1, 2, 3, 4-テトラゾール環、ピリダジン環、1, 2, 3-トリアジン環、これらの環が 2 ~ 3 個結合した環、例えばトリアゾロトリアゾール環、ジアザインデン環、トリアザインデン環、ペンタアザインデン環等を挙げることができる。単環の複素環と芳香族環の縮合した複素環、例えばフタラジン環、ベンズイミダゾール環、インダゾール環、ベンズチアゾール環等も適用できる。

【0177】これらの中で好ましいのはアザインデン環であり、かつ置換基としてヒドロキシ基を有するアザインデン化合物、例えばヒドロキシトリアザインデン、テトラヒドロキシアザインデン、ヒドロキシペンタアザインデン化合物等が更に好ましい。

【0178】複素環にはヒドロキシ基以外の置換基を有してもよい。置換基としては例えばアルキル基、置換アルキル基、アルキルチオ基、アミノ基、ヒドロキシアミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリーラルアミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、シアノ基等を有してもよい。

【0179】これらの含複素環化合物の添加量は、ハロゲン化銀粒子の大きさや組成その他の条件等に応じて広い範囲に亘って変化するが、およそハロゲン化銀 1 モル当たり 10^{-6} ~ 1 モルであり、好ましくは 10^{-4} ~ 10^{-1} モルである。

【0180】本発明に係るハロゲン化銀粒子には、前述のように、金イオン等の貴金属イオンを放出する化合物を利用して貴金属増感を施すことができる。例えば、金増感剤として、塩化金酸塩や有機金化合物が利用できる。

【0181】また、上記の増感法の他、還元増感法等も用いることが出来、還元増感の具体的な化合物としてはアスコルビン酸、2 酸化チオ尿素、塩化第 1 スズ、ヒドラジン誘導体、ボラン化合物、シラン化合物、ポリアミン化合物等を用いることができる。また、乳剤の pH を 7 以上または pAg を 8.3 以下に保持して熟成することにより還元増感することができる。

【0182】本発明に係る化学増感を施されるハロゲン化銀は、有機銀塩の存在下で形成されたものでも、有機銀塩の存在しない条件下で形成されたものでも、また、両者が混合されたものでもよい。

【0183】(分光増感)本発明における感光性ハロゲン化銀粒子には分光増感色素を吸着させ分光増感を施すことが好ましい。分光増感色素としてシアニン色素、メロシアニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素等を用いることができる。例えば特開昭63-159841号、同60-140335号、同63-231437号、同63-259651号、同63-304242号、同63-15245号、米国特許第4,639,414号、同第4,740,455号、同第4,741,966号、同第4,751,175号、同第4,835,096号に記載された増感色素が使用できる。本発明に使用される有用な増感色素は例えばRD17643IV-A項(1978年12月p.23)、同18431X項(1978年8月p.437)に記載もしくは引用された文献に記載されている。特に、各種レーザーイメージャーやスキャナーの光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を用いるのが好ましい。例えば、特開平9-34078号、同9-54409号、同9-80679号記載の化合物が好ましく用いられる。

【0184】有用なシアニン色素は、例えば、チアゾリン核、オキサゾリン核、ピロリン核、ピリジン核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核及びイミダゾール核等の塩基性核を有するシアニン色素である。有用なメロシアニン染料で好ましいものは、上記の塩基性核に加えて、チオヒダントイン核、ローダニン核、オキサゾリジンジオン核、チアゾリジンジオン核、バルビツール酸核、チアゾリノン核、マロノニトリル核及びピラゾロン核等の酸性核も含む。

【0185】本発明においては、特に赤外に分光感度を有する増感色素を用いることが好ましい。本発明において、好ましく用いられる赤外分光増感色素としては、例えば、米国特許第4,536,473号、同第4,515,888号、同第4,959,294号等に開示されている赤外分光増感色素が挙げられる。

【0186】本発明において用いられる赤外分光増感色素については、ベンズアゾール環のベンゼン環上にスルフィニル基が置換されていることを特徴とした長鎖のポリメチン色素が特に好ましい。

【0187】上記の赤外増感色素は、例えばエフ・エム・ハーマー著、The Chemistry of Heterocyclic Compounds第18巻、The Cyanine Dyes and Related Compounds (A. Weissbe

rger ed. Interscience社刊、New York 1964年)に記載の方法によって容易に合成することができる。

【0188】これらの赤外増感色素の添加時期はハロゲン化銀調製後のどの時点でもよく、例えば、溶剤に添加して、あるいは、微粒子状に分散した所謂固体分散状態でハロゲン化銀粒子あるいはハロゲン化銀粒子/有機銀塩粒子を含有する感光性乳剤に添加できる。また、前記のハロゲン化銀粒子に対し吸着性を有するヘテロ原子含有化合物と同様に、化学増感に先立ってハロゲン化銀粒子に添加し吸着させた後、化学増感を施すこともでき、これにより化学増感中心核の分散化を防ぐことができ高感度、低カブリを達成できる。

【0189】本発明において、上記の分光増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは、特に強色増感の目的でしばしば用いられる。

【0190】(強色増感剤)本発明の感光材料に用いられるハロゲン化銀粒子、有機銀塩粒子を含有する乳剤は、増感色素とともに、それ自身分光増感作用を持たない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感効果を発現する物質を乳剤中に含ませ、これによりハロゲン化銀粒子が強色増感されていてもよい。

【0191】有用な増感色素、強色増感を示す色素の組合せ及び強色増感を示す物質はRD17643(1978年12月発行)第23頁IVのJ項、あるいは特公平9-25500号、同43-4933号、特開昭59-19032号、同59-192242号、特開平5-341432号等に記載されているが、本発明においては、強色増感剤としては、下記の一般式で表される複素芳香族メルカプト化合物、またはメルカプト化合物の誘導体が好ましい。

【0192】一般式 Ar-SM

式中、Mは水素原子またはアルカリ金属原子であり、Arは1個以上の窒素、硫黄、酸素、セレンウム、またはテルリウム原子を有する芳香環または縮合芳香環である。好ましくは、複素芳香環はベンズイミダゾール、ナフトイミダゾール、ベンズチアゾール、ナフトチアゾール、ベンズオキサゾール、ナフトオキサゾール、ベンズセレナゾール、ベンズテルラゾール、イミダゾール、オキサゾール、ピラゾール、トリアゾール、トリアジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、ピリジン、プリン、キノリン、またはキナゾリンである。しかしながら、他の複素芳香環も含まれる。

【0193】なお、有機酸銀塩またはハロゲン化銀粒子乳剤の分散物中に含有させたときに実質的に上記のメルカプト化合物を生成するメルカプト誘導体化合物も本発明に含まれる。特に、下記の一般式〔7〕で表されるメルカプト誘導体化合物が好ましい例として挙げられる。

【0194】一般式 $Ar-S-S-Ar$
 式中、 Ar は上記の一般式で表されたメルカプト化合物の場合と同義である。

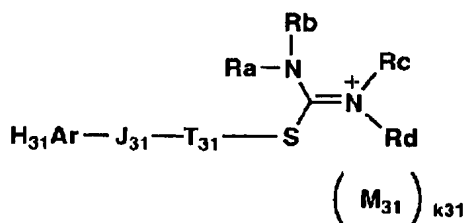
【0195】上記の複素芳香環は、例えば、ハロゲン原子（例えば、Cl、Br、I）、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基、アルキル基（例えば、1個以上の炭素原子、好ましくは、1～4個の炭素原子を有するもの）及びアルコキシ基（例えば、1個以上の炭素原子、好ましくは、1～4個の炭素原子を有するもの）からなる群から選ばれる置換基を有する。

【０１９６】（チウロニウム化合物）本発明においては、上記の強色増感剤の他に、特願２０００－０７０２９６明細書に開示されている次の一般式（Ｔ）で表される化合物と後述のヘテロ原子を含む大環状化合物を強色増感剤として使用できる。

【0197】

【化2 1】

一般式(T)



【0198】一般式(T)において、T₃₁で表される脂肪族炭化水素基からなる2価の連結基としては、直鎖、分岐または環状のアルキレン基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは1~16、更に好ましくは1~12)、アルケニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは2~16、更に好ましくは2~12)、アルキニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは2~16、更に好ましくは2~12)であり、置換基を有していてもよく、例えば脂肪族炭化水素基としては、直鎖、分岐または環状のアルキル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは1~16、更に好ましくは1~12)、アルケニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは2~16、更に好ましくは2~12)、アルキニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは2~16、更に好ましくは2~12)であり、アリール基としては、炭素数6~20の単環または縮環のアリール基(例えば、フェニル、ナフチル等が挙げられ、好ましくはフェニル)であり、複素環基としては、3~10員の飽和、不飽和のヘテロ環基(例えば、2-チアゾリル、1-ピペラジニル、2-ピリジル、3-ピリジル、2-フリル、2-チエニル、2-ベンズイミダゾリル、カルバゾリル等)であり、これらの基中のヘテロ環は単環であっても、他の環と縮合環を形成してもよい。これらの各基は任意の個所に置換基を有していてもよ

例、例えば、アルキル基（シクロアルキル基、アラルキル基を含み、好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～12、特に好ましくは炭素数1～8であり、例えばメチル、エチル、*n*-プロピル、*iso*-プロピル、*n*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、*n*-デシル、*n*-ウンデシル、*n*-ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、ベンジル、フェネチル等）、アルケニル基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～12、特に好ましくは炭素数2～8であり、例えば、ビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニル等）、アルキニル基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～12、特に好ましくは炭素数2～8であり、例えばプロパルギル、3-ペンチニル等）、アリール基（好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えば、フェニル、*p*-トリル、*O*-アミノフェニル、ナフチル等）、アミノ基（好ましくは炭素数、0～20、より好ましくは炭素数0～10、特に好ましくは炭素数0～6であり、例えばアミノ、メチルアミノ、エチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジフェニルアミノ、ジベンジルアミノ等）、イミノ基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～18、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えば、メチルイミノ、エチルイミノ、プロピルイミノ、フェニルイミノ等）アルコキシ基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～12、特に好ましくは炭素数1～8であり、例えば、メトキシ、エトキシ、ブトキシ等）、アリーロキシ基（好ましくは炭素数6～20、より好ましくは炭素数6～16、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えば、フェニロキシ、2-ナフチロキシ等）、アシル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えば、アセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイル等）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～16、特に好ましくは炭素数2～12であり、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル等）、アリーロキシカルボニル基（好ましくは炭素数7～20、より好ましくは炭素数7～16、特に好ましくは炭素数7～10であり、例えば、フェニロキシカルボニル等）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～10であり、例えば、アセトキシ、ベンゾイルオキシ等）、アシルアミノ基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～10であり、例えば、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ等）、アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～16、特に好ましくは炭素数2～12であり、例えば、メトキシカルボニルアミノ

等)、アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数7~20、より好ましくは炭素数7~16、特に好ましくは炭素数7~12であり、例えば、フェニルオキシカルボニルアミノ等)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノ等)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0~20、より好ましくは炭素0~16、特に好ましくは炭素数0~12であり、例えば、スルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイル等)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えば、カルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイル等)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えば、メチルチオ、エチルチオ等)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6~20、より好ましくは炭素6~16、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えば、フェニルチオ等)、スルホニル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えば、メタンスルホニル、トシル等)、スルフィニル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えば、メタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニル等)、ウレイド基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えば、ウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイド等が挙げられる。)、リン酸アミド基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えば、ジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミド等)、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スルホ基、スルフィノ基、カルボキシル基、ホスホノ基、ホスフィノ基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、ヒドラジノ基、ヘテロ環基(例えば、イミダゾリル、ベンズイミダゾリル、チアゾリル、ベンゾチアゾリル、カルバゾリル、ピリジ

ル、フリル、ピペリジル、モルホリノ等)等が挙げられる。

【0199】上記の基のうちヒドロキシ基、メルカプト基、スルホ基、スルフィノ基、カルボキシル基、ホスホノ基、ホスフィノ基等のような塩形成可能な基は塩であってもよい。これらの置換基は更に置換されてもよい。また、置換基が二つ以上ある場合は、同じでも異なってもよい。置換基として好ましくは、アルキル基、アラキル基、アルコキシ基、アリール基、アルキルチオ基、アシル基、アシルアミノ基、イミノ基、スルファモイル基、スルホニル基、スルホニルアミノ基、ウレイド基、アミノ基、ハロゲン原子、ニトロ基、ヘテロ環基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、スルホ基、カルバモイル基、カルボキシル基であり、より好ましくはアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルキルチオ基、アシル基、アシルアミノ基、イミノ基、スルホニルアミノ基、ウレイド基、アミノ基、ハロゲン原子、ニトロ基、ヘテロ環基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、スルホ基、カルバモイル基、カルボキシル基であり、更に好ましくはアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルキルチオ基、アシルアミノ基、イミノ基、ウレイド基、アミノ基、ヘテロ環基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、スルホ基、カルバモイル基、カルボキシル基である。アミジノ基としては、置換基を有するものを含み、置換基としては例えば、アルキル基(メチル、エチル、ピリジルメチル、ベンジル、フェネチル、カルボキシベンジル、アミノフェニルメチル等の各基)、アリール基(フェニル、p-トリル、ナフチル、o-アミノフェニル、o-メトキシフェニル等の各基)、複素環基(2-チアゾリル、2-ピリジル、3-ピリジル、2-フリル、3-フリル、2-チエノ、2-イミダゾリル、ベンゾチアゾリル、カルバゾリル等の各基)等が挙げられる。

【0200】J₃₁で表される酸素原子、硫黄原子または窒素原子を一つ以上含む2価の連結基としては、例えば、以下のものが挙げられる。また、これらの組み合わせであってもよい。

【0201】

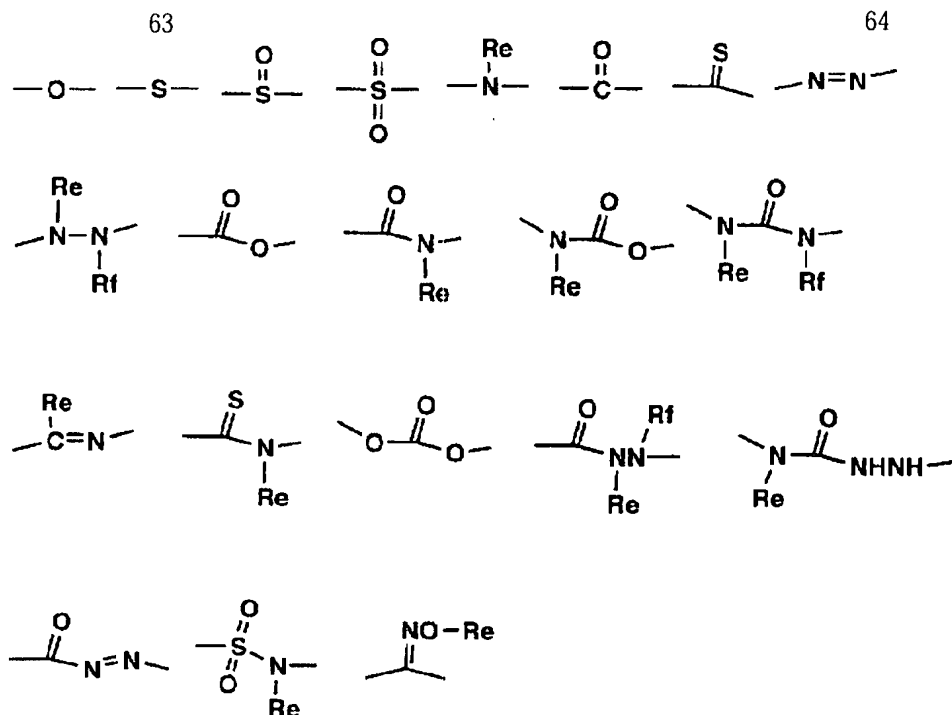
【化22】

10

20

30

40



【0202】ここで、Re及びRfは各々、前述したRa～Rdに定義した内容に同義である。

【0203】H₃₁ Arで表される芳香族炭化水素基としては好ましくは炭素数6～30のものであり、より好ましくは炭素数6～20の単環または縮環のアリール基であり、例えば、フェニル、ナフチル等が挙げられ、特に好ましくはフェニルである。H₃₁ Arで表される芳香族複素環基としてはN、O及びSのうちの少なくとも一つの原子を含む5～10員の不飽和のヘテロ環基であり、これらの基中のヘテロ環は単環であってもよいし、更に他の環と縮合環を形成してもよい。このようなヘテロ環基中のヘテロ環として好ましくは、5～6員の芳香族ヘテロ環、及びそのベンゾ縮合環であり、より好ましくは窒素原子を含む5～6員の芳香族ヘテロ環、及びそのベンゾ縮合環であり、更に好ましくは窒素原子を1～2原子含む5～6員の芳香族ヘテロ環、及びそのベンゾ縮合環である。

【0204】ヘテロ環基の具体例としては、例えば、チオフェン、フラン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、インドール、インダゾール、プリン、チアジアゾール、オキサジアゾール、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、アクリジン、フェナントロリン、フェナジン、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾチアゾリン、ベンゾトリアゾール、テトラザインデン、カルバゾール、等から誘導される基が挙げられる。ヘテロ環基として好ましくは、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、インドール、イ

ンダゾール、チアジアゾール、オキサジアゾール、キノリン、フェナジン、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾチアゾリン、ベンゾトリアゾール、テトラザインデン、カルバゾールからなる基であり、更に好ましくは、イミダゾール、ピリジン、ピラジン、キノリン、フェナジン、テトラゾール、チアゾール、ベンズオキサゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾチアゾリン、ベンゾトリアゾール、カルバゾールから誘導される基が挙げられる。

【0205】H₃₁ Arで表される芳香族炭化水素基並びに芳香族複素環基は置換基を有していても良く、置換基としては、例えば、T₃₁の置換基として挙げた基と同様のものを挙げることができ、好ましい範囲も同様である。これらの置換基は更に置換されてもよく、また、置換基が二つ以上ある場合には各々、同じでも異なってもよい。H₃₁ Arで表される基は好ましくは芳香族複素環基である。

【0206】Ra、Rb、Rc、Rdで表される脂肪族炭化水素基、アリール基及び複素環基は、前記T₃₁に於て脂肪族炭化水素基、アリール基及び複素環基の例として挙げたものと同様のものを挙げることができ、好ましい範囲も同様である。Ra、Rb、Rc、Rdで表されるアシル基としては炭素数1～12の脂肪族あるいは芳香族の基であり、具体的にはアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイル等の基が挙げられる。RaとRb、RcとRd、RaとRcあるいはRbとRdの間で結合して形成する含窒素複素環基としては3～10員の飽和、不飽和のヘテロ環基（例えば、ピペリジン環、ピペラジン環、アクリジン環、ピロリジン環、ピロール環、

30

40

50

モルフォリン環等の環基)が挙げられる。

【0207】 M_{31} で表される分子内の電荷を相殺するに必要な酸アニオンの具体例としては、例えばハロゲンイオン(例えば塩素イオン、臭素イオン、ヨ素イオン等)、 p -トルエンスルホン酸イオン、過塩素酸イオン、4フッ化ホウ素イオン、硫酸イオン、メチル硫酸イオン、エチル硫酸イオン、メタンスルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン等が挙げられる。

【0208】(大環状化合物)強色増感剤として使用できるヘテロ原子を含む大環状化合物は、ヘテロ原子として窒素原子、酸素原子、硫黄原子、セレン原子の少なくとも1つを含む9員環以上の大環状化合物である。代表的化合物としては、クラウンエーテルで下記のPedersenが1967年に合成し、その特異な性質を報告以来、数多く合成されているものである。これらの化合物は、C. J. Pedersen, Journal of American chemical Society vol. 86 (2495), 7017~7036 (1967), G. W. Gokel, S. H. Korzeniowski, "Macrocyclic polyether synthesis", Springer-Verlag. (1982), 小田、庄野、田伏編“クラウンエーテルの化学”化学同人(1978), 田伏等“ホスト・ゲスト”共立出版(1979), 佐々木、古賀“有機合成化学”Vol 45 (6), 571~582 (1987)等に詳細に書かれている。これらヘテロ原子を含む大環状化合物の具体例としては特開2000-347343号段落0030~0037に記載されたものがあげられる。

【0209】本発明に係る強色増感剤は、有機銀塩及びハロゲン化銀粒子を含む乳剤層中に銀1モル当たり0.001~1.0モル用いるのが好ましい。さらに、銀1モル当たり0.01~0.5モルが好ましい。

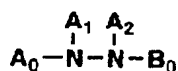
【0210】(省銀化剤)本発明において使用される省銀化剤とは、一定の銀画像濃度を得るために必要な銀量を低減化し得る化合物をいう。この低減化する機能の作用機構は種々考えられるが、現像銀の被覆力を向上させる機能を有する化合物が好ましい。ここで、現像銀の被覆力とは、銀の単位量当たりの光学濃度をいう。

【0211】省銀化剤としては、下記一般式〔H〕で表されるヒドラジン誘導体化合物、下記一般式(G)で表せるビニル化合物、下記一般式(P)で表される4級オニウム化合物等が好ましい例として挙げられる。

【0212】

【化23】

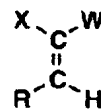
一般式〔H〕



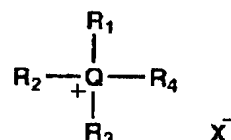
【0213】

【化24】

一般式(G)



一般式(P)



【0214】一般式〔H〕において、式中、 A_0 はそれぞれ置換基を有してもよい脂肪族基、芳香族基、複素環基または $-G_0-D_0$ 基を、 B_0 はブロッキング基を表し、 A_1 、 A_2 はともに水素原子、または一方が水素原子で他方はアシル基、スルホニル基またはオキサリル基を表す。ここで、 G_0 は $-CO-$ 基、 $-COCO-$ 基、 $-CS-$ 基、 $-C(=NG_1D_1)-$ 基、 $-SO-$ 基、 $-SO_2-$ 基または $-P(O)(G_1D_1)-$ 基を表し、 G_1 は単なる結合手、 $-O-$ 基、 $-S-$ 基または $-N(D_1)-$ 基を表し、 D_1 は脂肪族基、芳香族基、複素環基または水素原子を表し、分子内に複数の D_1 が存在する場合、それらは同じであっても異なってもよい。 D_0 は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基を表す。好ましい D_0 としては、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基等が挙げられる。

【0215】一般式〔H〕において、 A_0 で表される脂肪族基は、好ましくは炭素数1~30のものであり、特に炭素数1~20の直鎖、分岐または環状のアルキル基が好ましく、例えばメチル基、エチル基、 t -ブチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基が挙げられ、これらは更に適当な置換基(例えば、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホキシ基、スルホンアミド基、スルファモイル基、アシルアミノ基、ウレイド基等)で置換されていてもよい。

【0216】一般式〔H〕において、 A_0 で表される芳香族基は、単環または縮合環のアリール基が好ましく、例えばベンゼン環またはナフタレン環が挙げられ、 A_0 で表される複素環基としては、単環または縮合環で窒素、硫黄、酸素原子から選ばれる少なくとも一つのヘテロ原子を含む複素環が好ましく、例えばピロリジン環、イミダゾール環、テトラヒドロフラン環、モルホリン

環、ピリジン環、ピリミジン環、キノリン環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、チオフェン環、フラン環が挙げられる。A₀の芳香族基、複素環基及び-G₀-D₀基は置換基を有していてもよい。A₀として、特に好ましいものはアリール基及び-G₀-D₀基である。

【0217】また、一般式〔H〕において、A₀は耐拡散基またはハロゲン化銀吸着基を少なくとも一つ含むことが好ましい。耐拡散基としては、カプラー等の不動性写真用添加剤にて常用されるバラスト基が好ましく、バラスト基としては、写真的に不活性であるアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、アルキルフェノキシ基等が挙げられ、置換基部分の炭素数の合計は8以上であることが好ましい。

【0218】一般式〔H〕において、ハロゲン化銀吸着基としては、チオ尿素、チオウレタン基、メルカプト基、チオエーテル基、チオン基、複素環基、チオアミド複素環基、メルカプト複素環基あるいは特開昭64-90439号に記載の吸着基等が挙げられる。

【0219】一般式〔H〕において、B₀はブロッキング基を表し、好ましくは-G₀-D₀基であり、G₀は-CO-基、-COCO-基、-CS-基、-C(=NG₁D₁)-基、-SO-基、-SO₂-基または-P

(O)(G₁D₁)-基を表す。好ましいG₀としては-CO-基、-COCO-基が挙げられ、G₁は単なる結合手、-O-基、-S-基または-N(D₁)-基を表し、D₁は脂肪族基、芳香族基、複素環基または水素原子を表し、分子内に複数のD₁が存在する場合、それらは同じであっても異なってもよい。D₀は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基を表し、好ましいD₀としては水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基等が挙げられる。A₁、A₂はともに水素原子、または一方が水素原子で他方はアシル基（アセチル基、トリフルオロアセチル基、ベンゾイル基等）、スルホニル基（メタンスルホニル基、トルエンスルホニル基等）、またはオキザリル基（エトキザリル基等）を表す。

【0220】これら一般式（H）で表される化合物は、公知の方法により容易に合成することができる。例えば、米国特許第5,464,738号、同5,496,695号を参考にして合成することができる。

【0221】その他に好ましく用いることのできるヒドラジン誘導体は、米国特許第5,545,505号カラム11~20に記載の化合物H-1~H-29、米国特許第5,464,738号カラム9~11に記載の化合物1~12である。これらのヒドラジン誘導体は公知の方法で合成することができる。

【0222】一般式（G）において、XとRはシスの形で表示してあるが、XとRがトランスの形も一般式

（G）に含まれる。このことは具体的化合物の構造表示においても同様である。

【0223】一般式（G）において、Xは電子吸引性基を表し、Wは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、アシル基、チオアシル基、オキサリル基、オキシオキサリル基、チオオキサリル基、オキサモイル基、オキシカルボニル基、チオカルボニル基、カルバモイル基、チオカルバモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシスルフィニル基、チオスルフィニル基、スルファモイル基、オキシスルフィニル基、チオスルフィニル基、スルフィナモイル基、ホスホリル基、ニトロ基、イミノ基、N-カルボニルイミノ基、N-スルホニルイミノ基、ジシアノエチレン基、アンモニウム基、スルホニウム基、ホスホニウム基、ビリリウム基、インモニウム基を表す。

【0224】Rはハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルケニルオキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アミノカルボニルオキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルケニルチオ基、アシルチオ基、アルコキシカルボニルチオ基、アミノカルボニルチオ基、ヒドロキシル基またはメルカプト基の有機または無機の塩（例えば、ナトリウム塩、カリウム塩、銀塩等）、アミノ基、アルキルアミノ基、環状アミノ基（例えば、ピロリジノ基）、アシルアミノ基、オキシカルボニルアミノ基、ヘテロ環基（5~6員の含窒素ヘテロ環、例えばベンツトリアゾリル基、イミダゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基等）、ウレイド基、スルホンアミド基を表す。XとW、XとRは、それぞれ互いに結合して環状構造を形成してもよい。XとWが形成する環としては、例えばピラゾロン、ピラゾリジノン、シクロペンタンジオン、β-ケトラクトン、β-ケトラクタム等が挙げられる。

【0225】一般式（G）について更に説明すると、Xの表す電子吸引性基とは、置換基定数σ_pが正の値をとりうる置換基のことである。具体的には、置換アルキル基（ハロゲン置換アルキル等）、置換アルケニル基（シアノビニル等）、置換・未置換のアルキニル基（トリフルオロメチルアセチレニル、シアノアセチレニル等）、置換アリール基（シアノフェニル等）、置換・未置換のヘテロ環基（ピリジル、トリアジニル、ベンゾオキサゾリル等）、ハロゲン原子、シアノ基、アシル基（アセチル、トリフルオロアセチル、ホルミル等）、チオアセチル基（チオアセチル、チオホルミル等）、オキサリル基（メチルオキサリル等）、オキシオキサリル基（エトキサリル等）、チオオキサリル基（エチルチオオキサリル等）、オキサモイル基（メチルオキサモイル等）、オキシカルボニル基（エトキシカルボニル等）、カルボキシ

ル基、チオカルボニル基（エチルチオカルボニル等）、カルバモイル基、チオカルバモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシスルホニル基（エトキシスルホニル等）、チオスルホニル基（エチルチオスルホニル等）、スルファモイル基、オキシスルフィニル基（メトキシスルフィニル等）、チオスルフィニル基（メチルチオスルフィニル等）、スルフィナモイル基、ホスホリル基、ニトロ基、イミノ基、N-カルボニルイミノ基（N-アセチルイミノ等）、N-スルホニルイミノ基（N-メタンスルホニルイミノ等）、ジシアノエチレン基、アンモニウム基、スルホニウム基、ホスホニウム基、ピリリウム基、インモニウム基が挙げられるが、アンモニウム基、スルホニウム基、ホスホニウム基、インモニウム基等が環を形成したヘテロ環状のものも含まれる。 σp 値として 0.30 以上の置換基が特に好ましい。

【0226】Wとして表されるアルキル基としては、メチル、エチル、トリフルオロメチル等が、アルケニル基としてはビニル、ハロゲン置換ビニル、シアノビニル等が、アルキニル基としてはアセチレニル、シアノアセチレニル等が、アリール基としてはニトロフェニル、シアノフェニル、ペンタフルオロフェニル等が、ヘテロ環基としてはピリジル、ピリミジル、トリアジニル、スクシンイミド、テトラゾリル、トリアゾリル、イミダゾリル、ベンゾオキサゾリル等が挙げられる。Wとしては σp 値が正の電子吸引力性基が好ましく、更にはその値が 0.30 以上のものが好ましい。

【0227】上記 R の置換基の内、好ましくはヒドロキシル基、メルカプト基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基またはメルカプト基の有機または無機の塩、ヘテロ環基が挙げられ、更に好ましくはヒドロキシル基、アルコキシ基、ヒドロキシル基またはメルカプト基の有機または無機の塩、ヘテロ環基が挙げられ、特に好ましくはヒドロキシル基、ヒドロキシル基またはメルカプト基の有機または無機の塩が挙げられる。

【0228】また上記 X 及び W の置換基の内、置換基中にチオエーテル結合を有するものが好ましい。

【0229】一般式 (P) において、Q は窒素原子またはリン原子を表し、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、各々水素原子または置換基を表し、 X^- はアニオンを表す。なお、 $R_1 \sim R_4$ は互いに連結して環を形成してもよい。

【0230】 $R_1 \sim R_4$ で表される置換基としては、アルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等）、アルケニル基（アリル基、ブテニル基等）、アルキニル基（プロパルギル基、ブチニル基等）、アリール基（フェニル基、ナフチル基等）、複素環基（ピペリジニル基、ピペラジニル基、モルホリニル基、ピリジニル基、フリル基、チエニル基、テトラヒドロフリル基、テトラヒドロチエニル基、スルホラニル基等）、アミノ基等が挙げられる。

【0231】 $R_1 \sim R_4$ が互いに連結して形成しうる環としては、ピペリジン環、モルホリン環、ピペラジン環、キヌクリジン環、ピリジン環、ピロール環、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環等が挙げられる。

【0232】 $R_1 \sim R_4$ で表される基はヒドロキシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシ基、スルホ基、アルキル基、アリール基等の置換基を有してもよい。 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 としては、水素原子及びアルキル基が好ましい。

【0233】 X^- が表すアニオンとしては、ハロゲンイオン、硫酸イオン、硝酸イオン、酢酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン等の無機及び有機のアニオンが挙げられる。

【0234】上記 4 級オニウム化合物は公知の方法に従って容易に合成でき、例えば上記テトラゾリウム化合物は Chemical Reviews vol. 55 p. 335~483 に記載の方法を参考にできる。上記省銀化剤の添加量は有機銀塩 1 モルに対し $10^{-5} \sim 1$ モル、好ましくは $10^{-4} \sim 5 \times 10^{-1}$ モルの範囲である。

【0235】（水系塗布）なお、本発明に係る感光層形成用塗布液が水性分散されたポリマーラテックスを含有する場合、感光層塗布液中の全バインダの 50 質量%以上が水性分散されたポリマーラテックスであることが好ましい。

【0236】また、本発明に係る感光層がポリマーラテックスを含有する場合、前記感光層中の全バインダの 50 質量%以上がポリマーラテックスであることが好ましく、更に好ましくは 70 質量%以上である。

【0237】ポリマーラテックスとは、水不溶性の疎水性ポリマーが微細な粒子として水溶性の分散媒中に分散したものである。分散状態としてはポリマーが分散媒中に乳化されているもの、乳化重合されたもの、ミセル分散されたもの、あるいはポリマー分子中に部分的に親水的な構造を持ち分子鎖自身が分子状分散したもの等いずれでもよい。

【0238】分散粒子の平均粒径は $1 \sim 50000$ nm、より好ましくは $5 \sim 1000$ nm が好ましい。分散粒子の粒径分布に関しては特に制限はなく、広い粒径分布を持つものでも単分散の粒径分布を持つものでもよい。

【0239】本発明に係るポリマーラテックスとしては、通常の均一構造のポリマーラテックス以外、いわゆるコア/シェル型のラテックスでもよい。この場合コアとシェルはガラス転移温度を変えると好ましい場合がある。本発明に係るポリマーラテックスの最低造膜温度 (MFT) は、 $-30 \sim 90^\circ\text{C}$ であることが好ましく、更に好ましくは $0 \sim 70^\circ\text{C}$ 程度である。また、最低造膜温度をコントロールするために造膜助剤を添加してもよい。本発明に用いられる造膜助剤は可塑剤とも呼ばれ、

ポリマーラテックスの最低造膜温度を低下させる有機化合物（通常有機溶媒）であり、例えば「合成ラテックスの化学（室井宗一著、高分子刊行会発行（1970））」に記載されている。

【0240】本発明に係るポリマーラテックスに用いられるポリマー種としては、アクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ゴム系樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリオレフィン樹脂、またはこれらの共重合体等がある。ポリマーとしては直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでも、また架橋されたポリマーでもよい。またポリマーとしては単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでもよいし、2種以上のモノマーが重合したコポリマーでもよい。コポリマーの場合はランダムコポリマーでもブロックコポリマーでもよい。ポリマーの分子量は数平均分子量で5000～1000000、好ましくは10000～100000程度が好ましい。分子量が小さ過ぎるものは感光層の力学強度が不十分であり、大き過ぎるものは製膜性が悪く好ましくない。

【0241】本発明に係るポリマーラテックスは25℃、60%RHでの平衡含水率が0.01～2質量%以下のものが好ましく、更に好ましくは、0.01～1質量%のものである。平衡含水率の定義と測定法については、例えば「高分子工学講座14、高分子材料試験法（高分子学会編、地人書館）」等を参考にすることができる。

【0242】本発明に係るポリマーラテックスの具体例としては、メチルメタクリレート／エチルアクリレート／メタクリル酸コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート／2-エチルヘキシルアクリレート／スチレン／アクリル酸コポリマーのラテックス、スチレン／ブタジエン／アクリル酸コポリマーのラテックス、スチレン／ブタジエン／ジビニルベンゼン／メタクリル酸コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート／塩化ビニル／アクリル酸コポリマーのラテックス、塩化ビニリデン／エチルアクリレート／アクリロニトリル／メタクリル酸コポリマーのラテックス等が挙げられる。

【0243】これらのポリマーは単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上ブレンドして用いてもよい。ポリマーラテックスのポリマー種としては、アクリレートまたはメタクリレート成分のごときカルボン酸成分を0.1～10質量%程度含有するものが好ましい。

【0244】更に、必要に応じて全バインダの50質量%以下の範囲でゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等の親水性ポリマーを添加してもよい。これらの親水性ポリマーの添加量は前記感光層の全バインダの30質量%以下が好ましい。

【0245】本発明に係る感光層形成用塗布液の調製に

において、有機銀塩と水性分散されたポリマーラテックスの添加の順序については、いずれが先に添加してもよいし、同時に添加してもよいが、好ましくは、ポリマーラテックスが後である。

【0246】更に、ポリマーラテックス添加前に有機銀塩、更には還元剤が混合されていることが好ましい。また、本発明においては、有機銀塩とポリマーラテックスを混合した後、経時させる温度が低過ぎると塗布性が損なわれ、高過ぎるとカブリが上昇する問題があるので、混合後の塗布液は30～65℃で上記時間経時されることが好ましい。更には35～60℃で経時させることが好ましく、特に35～55℃で経時されることが好ましい。このように温度を維持するには塗布液の調液槽等を保温すればよい。

【0247】本発明に係る感光層形成用塗布液の塗布は有機銀塩と水性分散されたポリマーラテックスを混合した後、30分～24時間経過した塗布液を用いるのが好ましく、更に好ましくは、混合した後、60分～12時間経過させることであり、特に好ましくは、120分～10時間経過した塗布液を用いることである。

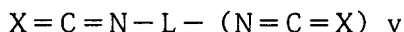
【0248】ここで、「混合した後」とは、有機銀塩と水性分散されたポリマーラテックスを添加し、添加素材が均一に分散された後を言う。

【0249】（架橋剤）架橋剤を上記バインダーに対し用いることにより膜付きがよくなり、現像ムラが少なくなることは知られているが、本発明においては、保存時のカブリ抑制や、現像後のプリントアウト銀の生成を抑制する効果もある。

【0250】本発明で用いられる架橋剤としては、従来写真感光材料用として使用されている種々の架橋剤、例えば、特開昭50-96216号に記載されているアルデヒド系、エポキシ系、エチレンイミン系、ビニルスルホン系、スルホン酸エステル系、アクリロイル系、カルボジイミド系、シラン化合物系架橋剤を用いるが、好ましいのは以下に示す、イソシアネート系化合物、シラン化合物、エポキシ化合物または酸無水物である。

【0251】（イソシアネート系化合物）好適なものの一つである下記一般式〔8〕で表されるイソシアネート系及びチオイソシアネート系架橋剤について説明する。

【0252】一般式〔8〕



式中、 ν は1または2であり、Lはアルキレン、アルケニレン、アリーレン基またはアルキルアリーレン基等の2価の連結基であり、Xは酸素または硫黄原子である。

【0253】なお、上記一般式〔8〕で表される化合物において、アリーレン基のアリール環は置換基を有し得る。好ましい置換基の例は、ハロゲン原子（例えば、臭素原子または塩素原子）、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基、アルキル基及びアルコキシ基から選択される。

【0254】上記イソシアネート系架橋剤は、化合物中にイソシアネート基を少なくとも2個有しているイソシアネート類及びその付加体（アダクト体）であり、更に、具体的には、脂肪族ジイソシアネート類、環状基を有する脂肪族ジイソシアネート類、ベンゼンジイソシアネート類、ナフタレンジイソシアネート類、ビフェニルイソシアネート類、ジフェニルメタンジイソシアネート類、トリフェニルメタンジイソシアネート類、トリイソシアネート類、テトライソシアネート類、これらのイソシアネート類の付加体及びこれらのイソシアネート類と2価または3価のポリアルコール類との付加体が挙げられる。

【0255】具体例としては、特開昭56-5535号明細書の10～12頁に記載されているイソシアネート化合物を利用することができる。

【0256】なお、イソシアネートとポリアルコールのアダクト体は、特に層間接着をよくし、層の剥離や画像のズレ及び気泡の発生を防止する能力が高い。かかるイソシアネートは感光材料のどの部分に置かれてもよい。例えば、支持体中（特に支持体が紙の場合、そのサイズ組成中に含ませることができる）感光層、表面保護層、中間層、アンチハレーション層、下引き層等の支持体の感光層側の任意の層に添加でき、これらの層の中の1層または2層以上に添加することができる。

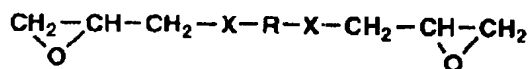
【0257】また、本発明において使用することが可能なチオイソシアネート系架橋剤としては、上記のイソシアネート類に対応するチオイソシアネート構造を有する化合物も有用である。

【0258】本発明において使用される上記架橋剤の量は、銀1モルに対して0.001～2モル、好ましくは0.005～0.5モルである。

【0259】本発明において含有させることができるイソシアネート化合物及びチオイソシアネート化合物は、上記の架橋剤として機能する化合物であることが好ましいが、上記の一般式においてvが零（0）、即ち、当該官能基を一つのみ有する化合物であってもよい結果が得られる。

【0260】（シラン化合物）本発明において架橋剤として使用できるシラン化合物の例としては、特願2000-077904に開示されている一般式（1）または*40

一般式〔9〕



【0267】一般式〔9〕において、Rで表されるアルキレン基の置換基は、ハロゲン原子、水酸基、ヒドロキシアルキル基またはアミノ基から選ばれる基であることが好ましい。またRで表される連結基中にアミド連結部

*一般式（2）の化合物が挙げられる。

【0261】これらの一般式において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 はそれぞれ置換されてもよい直鎖、分枝または環状の炭素数1～30のアルキル基（メチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、ドデシル基、シクロアルキル基等）、アルケニル基（プロペニル基、ブテニル基、ノネニル基等）、アルキニル基（アセチレン基、ビスアセチレン基、フェニルアセチレン基等）、アリール基またはヘテロ環基（フェニル基、ナフチル基、テトラヒドロピラン基、ピリジル基、フリル基、チオフェニル基、イミダゾール基、チアゾール基、チアジアゾール基、オキサジアゾール基等）を表し、置換基としては電子吸引性の置換基または電子供与性の置換基いずれをも有することができる。

【0262】 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 から選ばれる置換基の少なくとも1つが耐拡散性基または吸着性基であることが好ましく、特に R^2 が耐拡散性基または吸着性基であることが好ましい。

【0263】なお、耐拡散性基は、バラスト基とも呼ばれ炭素数が6以上の脂肪族基や炭素数が3以上のアルキル基が導入されているアリール基等が好ましい。耐拡散性は、バインダーや架橋剤の使用量によって異なるが、耐拡散性の基を導入することにより、室温状態の分子内の移動距離が抑制され経時での反応を抑制できる。

【0264】（エポキシ化合物）エポキシ化合物としてはエポキシ基を1個以上有するものであればよく、エポキシ基の数、分子量、その他に制限はない。エポキシ基はエーテル結合やイミノ結合を介してグリシジル基として分子内に含有されることが好ましい。またエポキシ化合物はモノマー、オリゴマー、ポリマー等のいずれであってもよく、分子内に存在するエポキシ基の数は通常1～10個程度、好ましくは2～4個である。エポキシ化合物がポリマーである場合は、ホモポリマー、コポリマーのいずれであってもよく、その数平均分子量Mnの特に好ましい範囲は2000～20000程度である。

【0265】本発明に用いられるエポキシ化合物としては下記一般式〔9〕で表される化合物が好ましい。

【0266】

【化25】

分、エーテル連結部分、チオエーテル連結部分を有していることが好ましい。Xで表される2価の連結基としては $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$ 、または $-\text{NR}'-$ が好ましい。ここで R' は1価の基であり、

電子吸引基であることが好ましい。

【0268】これらのエポキシ化合物は、1種のみを用いても2種以上を併用してもよい。その添加量は特に制限はないが、 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$ モル/ m^2 が好ましく、より好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$ モル/ m^2 である。

【0269】本発明においてエポキシ化合物は、感光層、表面保護層、中間層、アンチハレーション層、下引き層等の支持体の感光層側の任意の層に添加でき、これらの層の中の1層または2層以上に添加することができる。また、併せて支持体の感光層と反対側の任意の層に添加することができる。なお、両面に感光層が存在するタイプの感光材料ではいずれの層であってもよい。

【0270】(酸無水物) また、本発明に用いられる酸無水物は下記の構造式で示される酸無水物基を少なくとも1個有する化合物である。

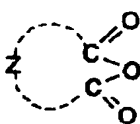
【0271】 $-CO-O-CO-$

本発明に用いられる酸無水物はこのような酸無水基を1個以上有するものであればよく、酸無水基の数、分子量、その他に制限はないが、一般式〔B〕で表される化合物が好ましい。

【0272】

【化26】

一般式〔B〕



【0273】一般式〔B〕において、Zは単環または多環系を形成するのに必要な原子群を表す。これらの環系は未置換であってもよく、置換されていてもよい。置換基の例には、アルキル基（例えば、メチル、エチル、ヘキシル）、アルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、オクチルオキシ）、アリール基（例えば、フェニル、ナフチル、トリル）、ヒドロキシ基、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ、ブチルチオ）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ）、アシル基（例えば、アセチル、プロピオニル、ブチリル）、スルホニル基（例えば、メチルスルホニル、フェニルスルホニル）、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アシルオキシ基（例えば、アセトキシ、ベンゾキシ）、カルボキシル基、シアノ基、スルホ基、及びアミノ基が含まれる。置換基としては、ハロゲン原子を含まないものが好ましい。

【0274】これらの酸無水物は、1種のみを用いても2種以上を併用してもよい。その添加量は特に制限はないが、 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$ モル/ m^2 の範囲が好ましく、より好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$ モル/ m^2 の範囲である。

【0275】本発明において酸無水物は、感光層、表面保護層、中間層、アンチハレーション層、下引き層等の支持体の感光層側の任意の層に添加でき、これらの層の中の1層または2層以上に添加することができる。また、前記エポキシ化合物と同じ層に添加してもよい。

【0276】(色調剤) 本発明の感光材料は、熱現像処理にて写真画像を形成するもので、還元可能な銀源(有機銀塩)、感光性ハロゲン化銀粒子、還元剤及び必要に応じて銀の色調を調整する色調剤を通常(有機)バインダーマトリックス中に分散した状態で含有していることが好ましい。

【0277】本発明に用いられる好適な色調剤の例は、Research Disclosure 17029、米国特許第4,123,282号、同第3,994,732号、同第3,846,136号及び同第4,021,249号明細書に開示されており、例えば、次のものがある。

【0278】イミド類(例えば、スクシンイミド、フタルイミド、ナフタールイミド、N-ヒドロキシ-1,8-ナフタールイミド)；メルカプタン類(例えば、3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール)；フタラジノン誘導体またはこれらの誘導体の金属塩(例えば、フタラジノン、4-(1-ナフチル)フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5,7-ジメチルオキシフタラジノン、及び2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオン)；フタラジンとフタル酸類(例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸及びテトラクロロフタル酸)の組み合わせ；フタラジンとマレイン酸無水物、及びフタル酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸またはo-フェニレン酸誘導体及びその無水物(例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸及びテトラクロロフタル酸無水物)から選択される少なくとも1つの化合物との組み合わせ等が挙げられる。特に好ましい色調剤としては、フタラジノンまたはフタラジンとフタル酸類、フタル酸無水物類の組み合わせである。

【0279】なお、医療診断用の出力画像の色調に関しては、冷調の画像調子の方が、レントゲン写真の判読者にとってよりの確な記録画像の診断観察結果が得やすいと言われている。ここで、冷調な画像調子とは、純黒調もしくは黒画像が青味を帯びた青黒調であり、温調な画像調子とは、黒画像が褐色味を帯びた温黒調であることを言う。

【0280】色調に関する用語「より冷調」及び「より温調」は、最低濃度 D_{min} 及び光学濃度 $D=1.0$ における $JIS\ Z\ 8729$ で規定される色相角 h_{ab} により求められる。色相角 h_{ab} は、 $JIS\ Z\ 8701$ に規定するXYZ表色系、または三刺激値X、Y、Zまたは X_{10} 、 Y_{10} 、 Z_{10} から、 $JIS\ Z\ 8729$ で規定される $L^*a^*b^*$ 表色系の色座標 a^* 、 b^*

を用いて $h a b = \tan^{-1} (b^ / a^*)$ により表現できる。

【0281】本発明において、好ましい $h a b$ の範囲は $180^\circ < h a b < 270^\circ$ であり、さらに好ましくは $200^\circ < h a b < 270^\circ$ 、最も好ましくは $220^\circ < h a b < 260^\circ$ である。

【0282】(マット剤) 本発明においては、感光材料の表面層に(感光層側、また支持体をはさみ感光層の反対側に非感光層を設けた場合にも)、現像前の取り扱いや熱現像後の画像の傷つき防止のためマット剤を含有することが好ましく、バインダーに対し質量比で0.1～30%含有することが好ましい。

【0283】本発明において用いられるマット剤の材質は、有機物及び無機物のいずれでもよい。例えば、無機物としては、スイス特許第330,158号等に記載のシリカ、仏国特許第1,296,995号等に記載のガラス粉、英国特許第1,173,181号等に記載のアルカリ土類金属またはカドミウム、亜鉛等の炭酸塩等をマット剤として用いることができる。有機物としては、米国特許第2,322,037号等に記載の澱粉、ベルギー特許第625,451号や英国特許第981,198号等に記載の澱粉誘導体、特公昭44-3643号等に記載のポリビニルアルコール、スイス特許第330,158号等に記載のポリスチレンあるいはポリメタアクリレート、米国特許第3,079,257号等に記載のポリアクリロニトリル、米国特許第3,022,169号等に記載されたポリカーボネートのような有機マット剤を用いることができる。

【0284】本発明に用いられるマット剤の大きさは、平均粒径が0.5～10 μ mであることが好ましく、更に好ましくは1.0～8.0 μ mである。また、粒子サイズ分布の変動係数としては、50%以下であることが好ましく、更に、好ましくは40%以下であり、特に好ましくは30%以下となるマット剤である。

【0285】ここで、粒子サイズ分布の変動係数は、下記の式で表される値である。

$$(\text{粒径の標準偏差}) / (\text{粒径の平均値}) \times 100$$

本発明に係るマット剤の添加方法は、予め塗布液中に分散させて塗布する方法であってもよいし、塗布液を塗布した後、乾燥が終了する以前にマット剤を噴霧する方法を用いてもよい。また複数の種類のマット剤を添加する場合は、両方の方法を併用してもよい。

【0286】(支持体) 本発明に係る感光材料に用いる支持体の素材としては、各種高分子材料、ガラス、ウール布、コットン布、紙、金属(例えばアルミニウム)等が挙げられるが、情報記録材料としての取り扱い上は可撓性のあるシートまたはロールに加工できるものが好適である。従って本発明の熱現像感光材料における支持体としては、プラスチックフィルム(例えばセルロースアセテートフィルム、ポリエステルフィルム、ポリエチレ

ンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリアミドフィルム、ポリイミドフィルム、セルローストリアセテートフィルムまたはポリカーボネートフィルム等)が好ましく、本発明においては2軸延伸したポリエチレンテレフタレートフィルムが特に好ましい。支持体の厚みとしては50～300 μ m、好ましくは70～180 μ mである。

【0287】(層構成) 本発明の感光材料は支持体上に少なくとも1層の感光層を有している。支持体の上に感光層のみを形成してもよいが、感光層の上に少なくとも一層の非感光層を形成するのが好ましい。例えば、感光層の上には保護層が感光層を保護する目的で、また支持体の反対の面には感光材料間の、あるいは感光材料ロールにおいてくっつきを防止するために、バックコート層が設けられるのが好ましい。これらの保護層やバックコート層に用いるバインダーとしては、熱現像層よりもガラス転位点が高く、擦り傷や、変形の生じ難いポリマー、例えばセルロースアセテート、セルロースアセトブチレート等のポリマーが、前記のバインダーの中から選ばれる。

【0288】なお、階調調整等のために、感光層を支持体の一方の側に2層以上または支持体の両側に1層以上設置してもよい。

【0289】(染料) 本発明に係る感光材料においては、感光層を透過する光の量または波長分布を制御するために、感光層と同じ側または反対の側にフィルター層を形成するか、感光層に染料または顔料を含有させることが好ましい。

【0290】本発明において用いられる染料としては、感光材料の感色性に応じて種々の波長領域の光を吸収する公知の化合物が使用できる。例えば、本発明に係る感光材料を赤外光による画像記録材料とする場合には、特願平11-255557号明細書に開示されているようなチオピリリウム核を有するスクアリリウム染料(本明細書ではチオピリリウムスクアリリウム染料と呼ぶ)及びピリリウム核を有するスクアリリウム染料(本明細書ではピリリウムスクアリリウム染料と呼ぶ)、またはスクアリリウム染料に類似したチオピリリウムクロコニウム染料、またはピリリウムクロコニウム染料を使用することが好ましい。

【0291】なお、スクアリリウム核を有する化合物とは、分子構造中に1-シクロブテン-2-ヒドロキシ-4-オンを有する化合物であり、クロコニウム核を有する化合物とは、分子構造中に1-シクロペンテン-2-ヒドロキシ-4,5-ジオンを有する化合物である。ここで、ヒドロキシ基は解離していてもよい。以下本明細書ではこれらの色素を便宜的に一括してスクアリリウム染料と呼ぶ。なお、染料としては特開平8-201959号の化合物も好ましい。

【0292】(塗布技術) 本発明の感光材料は、上述し

た各構成層の素材を溶媒に溶解または分散させた塗布液を作り、それら塗布液を複数同時に重層塗布した後、加熱処理を行って形成されることが好ましい。ここで「複数同時に重層塗布」とは、各構成層（例えば感光層、保護層）の塗布液を作製し、これを支持体へ塗布する際に各層個別に塗布、乾燥の繰り返しをするのではなく、同時に重層塗布を行い乾燥する工程も同時に行える状態で各構成層を形成することを意味する。即ち、下層中の全溶剤の残存量が70質量%以下となる前に、上層を設けることが好ましい。

【0293】各構成層を複数同時に重層塗布する方法には特に制限はなく、例えばバーコーター法、カーテンコート法、浸漬法、エアナイフ法、ホッパー塗布法、エクストリュージョン塗布法等の公知の方法を用いることができる。これらの内、より好ましくはエクストリュージョン塗布法と呼ばれる前計量タイプの塗布方式である。エクストリュージョン塗布法はスライド塗布方式のようにスライド面での揮発がないため、精密塗布、有機溶剤塗布に適している。この塗布方法は感光層を有する側について述べたが、バックコート層を設ける際、下引きとともに塗布する場合についても同様である。

【0294】（現像条件）本発明において、現像条件は使用する機器、装置、あるいは手段に依存して変化するが、典型的には適した高温において像様に露光した感光材料を加熱することを伴う。露光後に得られた潜像は、中程度の高温（例えば、約80～200℃、好ましくは約100～200℃）で十分な時間（一般には約1秒～約2分間）、感光材料を加熱することにより現像することができる。

【0295】加熱温度が80℃以下では短時間に十分な画像濃度が得られず、また200℃以上ではバインダーが熔融し、ローラーへの転写等、画像そのものだけでなく搬送性や現像機等へも悪影響を及ぼす。加熱することで有機銀塩（酸化剤として機能する）と還元剤との間の酸化還元反応により銀画像を生成する。この反応過程は、外部からの水等の処理液の一切の供給なしに進行する。

【0296】加熱する機器、装置、あるいは手段は、ホットプレート、アイロン、ホットローラー、炭素または白色チタン等を用いた熱発生器として典型的な加熱手段で行ってよい。より好ましくは、保護層を有する側の面を加熱手段と接触させ加熱処理するのが、均一な加熱を行う上で、また熱効率、作業性の点等から好ましく、該面をヒートローラーに接触させながら搬送し加熱処理して現像することが好ましい。

【0297】（露光条件）本発明の感光材料の露光は、感光材料に付与した感色性に対し適切な光源を用いることが望ましい。例えば、感光材料を赤外光に感じるものとした場合は、赤外光域ならば如何なる光源にも適用可能であるが、レーザパワーがハイパワーであることや、

感光材料を透明にできる等の点から、赤外半導体レーザ（780nm、820nm）がより好ましく用いられる。

【0298】本発明において、露光はレーザ走査露光により行うことが好ましいが、その露光方法には種々の方法が採用できる。例えば、第1の好ましい方法として、感光材料の露光面と走査レーザ光のなす角が実質的に垂直になることがないレーザ走査露光機を用いる方法が挙げられる。

10 【0299】ここで、「実質的に垂直になることがない」とは、レーザ走査中に最も垂直に近い角度として好ましくは55～88度、より好ましくは60～86度、更に好ましくは65～84度、最も好ましくは70～82度であることをいう。

【0300】レーザ光が、感光材料に走査されときの感光材料露光面でのビームスポット直径は、好ましくは200μm以下、より好ましくは100μm以下である。これは、スポット径が小さい方がレーザ入射角度の垂直からのずらし角度を減らせる点で好ましい。なお、ビームスポット直径の下限は10μmである。このよう

20 なレーザ走査露光を行うことにより、干渉縞様のムラの発生等のような反射光に係る画質劣化を減じることができる。

【0301】また、第2の方法として、本発明における露光は縦マルチである走査レーザ光を発するレーザ走査露光機を用いて行うことも好ましい。縦単一モードの走査レーザ光に比べて干渉縞様のムラの発生等の画質劣化が減少する。

【0302】縦マルチ化するには、合波による、戻り光を利用する、高周波重畳をかける、等の方法がよい。なお、縦マルチとは、露光波長が単一でないことを意味し、通常露光波長の分布が5nm以上、好ましくは10nm以上になるとよい。露光波長の分布の上限には特に制限はないが、通常60nm程度である。

【0303】更に、第3の態様としては、2本以上のレーザを用いて走査露光により画像を形成することも好ましい。このような複数本のレーザを利用した画像記録方法は、高解像度化、高速化の要求から1回の走査で複数ラインずつ画像を書き込むレーザプリンタやデジタル複写機の画像書き込み手段で使用されている技術であり、例えば特開昭60-166916号公報等により知られている。これは、光源ユニットから放射されたレーザ光をポリゴンミラーで偏向走査し、fθレンズ等を介して感光体上に結像する方法であり、これはレーザイメージャ等と原理的に同じレーザ走査光学装置である。

【0304】レーザプリンタやデジタル複写機の画像書き込み手段における感光体上へのレーザ光の結像は、1回の走査で複数ラインずつ画像を書き込むという用途から、一つのレーザ光の結像位置から1ライン分ずらして次のレーザ光が結像されている。具体的には、二つの光

30

40

50

ビームは互いに副走査方向に像面上で数10 μm オーダーの間隔で近接しており、印字密度が400dpi（本発明においては、1インチ即ち、2.54cmあたりに1ドットの印字密度のことを、dpi（ドットパーインチ）と定義する）で2ビームの副走査方向ピッチは63.5 μm 、600dpiで42.3 μm である。このような、副走査方向に解像度分ずらした方法とは異なり、本発明では同一の場所に2本以上のレーザを入射角を変え露光面に集光させ画像形成することもある。この際の、通常の1本のレーザ（波長 λ [nm]）で書き込む場合の露光面での露光エネルギーがEである場合に、露光に使用するN本のレーザが同一波長（波長 λ [nm]）、同一露光エネルギー（ E_n ）とした場合、 $0.9 \times E \leq E_n \times N \leq 1.1 \times E$ の範囲にするのが好ましい。このようにすることにより、露光面ではエネルギーは確保されるが、それぞれのレーザ光の画像形成層への反射は、レーザの露光エネルギーが低いと低減され、ひいては干渉縞の発生が抑えられる。

【0305】上述では複数本のレーザの波長を λ と同一のものを使用した、波長の異なるものを用いてもよい。この場合、 λ [nm] に対して $(\lambda - 30) < \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n \leq (\lambda + 30)$ の範囲にするのが好ましい。

【0306】なお、上述の態様の画像記録方法において、走査露光に用いるレーザとしては、一般によく知られている、ルビーレーザ、YAGレーザ、ガラスレーザ等の固体レーザ；He-Neレーザ、Arイオンレーザ、Krイオンレーザ、CO₂レーザ、COレーザ、He-Cdレーザ、N₂レーザ、エキシマーレーザ等の気体レーザ；InGaPレーザ、AlGaAsレーザ、GaAsPレーザ、InGaAsレーザ、InAsPレーザ、CdSnP₂レーザ、GaSbレーザ等の半導体レーザ；化学レーザ、色素レーザ等を用いて併せて適時選択して使用できるが、これらの中でもメンテナンスや光源の大きさの問題から、波長が600～1200nmの半導体レーザを用いるのが好ましい。なお、レーザ・イメージャやレーザ・イメージセッタで使用されるレーザにおいて、感光材料に走査されるときに感光材料の露光面でのビームスポット径は、一般に短軸径として5～75 μm 、長軸径として5～100 μm の範囲であり、レーザ光走査速度は感光材料固有のレーザ発振波長における感度とレーザパワーによって、感光材料毎に最適な値に設定することができる。

*

《下引塗布液a-1》

ブチルアクリレート（30質量%）／*t*-ブチルアクリレート（20質量%）
 ／スチレン（25質量%）／2-ヒドロキシエチルアクリレート
 （25質量%）の共重合体ラテックス液（固形分30%） 270g
 C-1 0.6g
 ヘキサメチレン-1, 6-ビス（エチレンウレア） 0.8g
 水で1Lに仕上げる。

*【0307】（溶剤含量）また、本発明においては感光材料が、現像時において、溶剤を5～1000mg/m²の範囲で含有していることが好ましい。更に、100～500mg/m²であるように調整することが好ましい。それにより高感度、低カブリ、最高濃度の高い感光材料となる。

【0308】本発明において溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、イソフォロン等のケトン類、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等のアルコール類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール等のグリコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等のエーテルアルコール類、イソプロピルエーテル等のエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、塩化メチレン、ジクロロベンゼン等の塩化物類、炭化水素類等が挙げられる。その他、水、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、トルイジン、テトラヒドロフラン、酢酸等が挙げられる。但しこれらに限定されるものではない。また、これらの溶剤は、単独、または数種類組み合わせることができる。

【0309】なお、感光材料中の上記溶剤の含有量は塗布工程後の乾燥工程等における温度条件等の条件変化によって調整できる。また、溶剤の含有量は含有させた溶剤を検出するために適した条件下におけるガスクロマトグラフィーで測定できる。

【0310】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

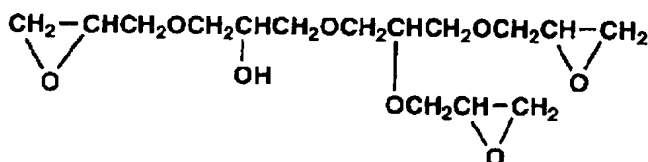
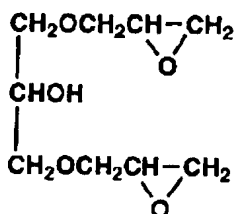
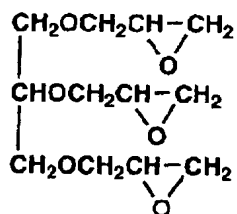
【0311】実施例1

〔下引済み写真用支持体の作製〕

〈PET下引済み写真用支持体の作製〉市販の2軸延伸熱固定済みの厚さ175 μm の、光学濃度で0.170（コニカ（株）製デンシトメータPDA-65にて測定）に青色着色したPETフィルムの両面に8W/m²・分のコロナ放電処理を施し、一方の面に下記下引塗布液a-1を乾燥膜厚0.8 μm になるように塗設し乾燥させて下引層A-1とし、また反対側の面に下記下引塗布液b-1を乾燥膜厚0.8 μm になるように塗設し乾燥して下引層B-1とした。

【0312】

85
(C-4)



86

の3種の混合物

【0319】《導電性層塗布液BC1の調製》メチルエチルケトン（MEK）830gを攪拌しながら、セルロースアセテートブチレート（Eastman Chemical社、CAB381-20）84.2g及びポリエステル樹脂（Bostic社、VitelPE2200B）4.5gを添加し、溶解した。次に、溶解液に、0.30gの赤外染料1を添加し、さらにメタノール43.2gに溶解した導電性付与剤としてF系活性剤（旭硝子社、サーフロンKH40）4.1g及びF系活性剤（大日本インク社、メガファックF120K）2.2gを添加して、溶解するまで十分に攪拌を行った。最後に、メチルエチルケトンにディゾルバ型ホモジナイザにて分散した1質量%のシリカ（W. R. Grace社、シロイド64X6000）75gを添加して、攪拌しバック面用の導電性層塗布液BC1を調製した。

【0320】《導電性層塗布液BC2の調製》メチルエチルケトン（MEK）400gをディゾルバ攪拌しながら、アンチモン含有酸化スズ球状粒子（石原産業（株）、SN100P、1次粒子0.01~0.03μm）228gを添加し、さらにメタノール43.2gに溶解した分散かつ塗布助剤としてF系活性剤（旭硝子社、サーフロンKH40）0.41g及びF系活性剤（大日本インク社、メガファックF120K）0.22gを添加して、分散するまで十分に攪拌を行った。次いで、セルロースアセテートブチレート（Eastman Chemical社、CAB381-20）84.2g、ポリエステル樹脂（Bostic社、VitelPE2200B）4.5g及びメチルエチルケトン（MEK）430gを添加し、溶解した。次に、この溶解液に、0.30gの赤外染料1を添加し、最後に、メチルエチルケトンにディゾルバ型ホモジナイザにて分散した1質量%のシリカ（W. R. Grace社、シロイド64X6000）を75g添加、攪拌しバック面用の導電

性層塗布液BC2を調製した。

【0321】《導電性層塗布液BC3の調製》アンチモン含有酸化スズ球状粒子（石原産業（株）、SN100P、1次粒子0.01~0.03μm）211gを354gに変更した以外は導電性層塗布液BC2と同様にして、導電性層塗布液BC3を調製した。

【0322】《導電性層塗布液BC4の調製》アンチモン含有酸化スズ球状粒子（石原産業（株）、SN100P、1次粒子0.01~0.03μm）211gをアンチモン含有酸化スズ球状粒子（石原産業（株）、FS10P、長軸0.2~2μm）104gに変更した以外は導電性層塗布液BC2と同様にして、導電性層塗布液BC4を調製した。

【0323】《導電性層塗布液BC5の調製》アンチモン含有酸化スズ球状粒子（石原産業（株）、FS10P、長軸0.2~2μm）104gを172gに変更した以外は導電性層塗布液BC4と同様にして、導電性層塗布液BC5を調製した。

【0324】《導電性層塗布液BC6の調製》Tetrahedron Vol. 23, 2437~2441及びJ. Am. Chem. Soc. Vol. 67, 1945年, 2217~2218を参考にして、3, 4-ジヒドロキシチオフェン-2, 5-ジカルボン酸エステルのアルカリ金属塩をアルキレン-ビスナル-ジハライドと反応させ、遊離した3, 4-（アルキレン-ビスナル-ジオキシ）チオフェン-2, 5-ジカルボン酸を分取し、脱カルボキシル化して、3, 4-ジエチレンジオキシチオフェンを得た。次に、数平均分子量（Mn）40000のポリスチレンスルホン酸20g（SO₃H基109ミリモル）の水溶液1000ml中に、ペルオキシ二硫酸カリウム3.6g及び3, 4-ジエチレンジオキシチオフェン5.6gを導入した。得られた反応混合物を20℃で24時間攪拌し、固体含有率約2.4%を有

する分散液を得た。この分散液140mlに、858mlの水及び2mlの湿潤剤AKYPOOP80（商品名）の水5%溶液を添加、攪拌し、導電性層塗布液BC6を調製した。

【0325】《バック面塗布》前記下引済みPET支持体の下引上層B-2の上に、乾燥後の被覆量が 0.4 g/m^2 になるように押し出しコーターにて導電性層塗布液BC1を塗布し、100℃、露点温度10℃の乾燥風を用いて5分間乾燥し、透明で実際的に無色の帯電防止層を得た。

*10

《感光性ハロゲン化銀乳剤Aの調製》

(A1)

フェニルカルバモイル化ゼラチン

88.3g

化合物(A) (10%メタノール水溶液)

10ml

臭化カリウム

0.32g

水で5429mlに仕上げる

(B1)

0.67mol/L硝酸銀水溶液

2635ml

(C1)

臭化カリウム

51.55g

沃化カリウム

1.47g

水で660mlに仕上げる

(D1)

臭化カリウム

154.9g

沃化カリウム

4.41g

塩化イリジウム(1%溶液)

0.93ml

水で1982mlに仕上げる

(E1)

0.4mol/L臭化カリウム水溶液

下記銀電位制御量

(F1)

水酸化カリウム

0.71g

水で20mlに仕上げる

(G1)

56%酢酸水溶液

18.0ml

(H1)

無水炭酸ナトリウム

1.72g

水で151mlに仕上げる

化合物(A)：

$$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n - (\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_{17} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$$

(m+n=5~7)

特公昭58-58288号、同58-58289号に示される混合攪拌機を用いて、溶液(A1)に溶液(B1)の1/4量及び溶液(C1)全量を温度45℃、pAg8.09に制御しながら、同時混合法により4分45秒を要して添加し、核形成を行った。1分後、溶液(F1)の全量を添加した。この間、pAgの調整を(E1)を用いて適宜行った。6分経過後、溶液(B1)の3/4量及び溶液(D1)の全量を、温度45℃、pAg8.09に制御しながら、同時混合法により14分15秒かけて添加した。5分間攪拌した後、40

50

*【0326】この上に、ビニリデンクロライド/メチルメタクリレート/イタコン酸(88質量%/10質量%/2質量%)のターポリマーの水性分散液(ラテックス)からなるバック面保護層を、乾燥後の被覆量が 0.04 g/m^2 になるように塗布し、115℃で乾燥した。

【0327】同様にして、導電性層塗布液BC1に替えて導電性層塗布液BC2~6を用い、帯電防止層及びバック面保護層を有する試料を作製した。

【0328】

℃に降温し、溶液(G1)を全量添加し、ハロゲン化銀乳剤を沈降させた。沈降部分2000mlを残して上澄み液を取り除き、水を10L加え、攪拌後、再度ハロゲン化銀乳剤を沈降させた。沈降部分1500mlを残し、上澄み液を取り除き、更に水を10L加え、攪拌後、ハロゲン化銀乳剤を沈降させた。沈降部分1500mlを残し、上澄み液を取り除いた後、溶液(H1)を加え、60℃に昇温し、更に120分攪拌した。最後にpHが5.8になるように調整し、銀量1モル当たり1161gになるように水を添加し、感光性ハロゲン化銀

乳剤Aを得た。

【0329】この乳剤は平均粒子サイズ0.058 μ m、粒子サイズの変動係数12%、〔100〕面比率92%の単分散立方体沃臭化銀粒子であった。

【0330】《粉末有機銀塩Aの調製》4720mlの純水にベヘン酸130.8g、アラキジン酸67.7g、ステアリン酸43.6g、パルミチン酸2.3gを80℃で溶解した。次に、1.5mol/Lの水酸化ナトリウム溶液540.2mlを添加し濃硝酸6.9mlを加えた後、55℃に冷却して脂肪酸ナトリウム溶液を得た。脂肪酸ナトリウム溶液の温度を55℃に保ったまま、45.3gの上記感光性ハロゲン化銀乳剤Aと純水450mlを添加し5分間攪拌した。

【0331】次に1mol/Lの硝酸銀溶液702.6mlを2分間かけて添加し、10分間攪拌し有機銀塩分散物を得た。その後、得られた有機銀塩分散物を水洗容器に移し、脱イオン水を加えて攪拌後、静置させて有機銀塩分散物を浮上分離させ、下方の水溶性塩類を除去した。その後、排水の電導度が2 μ S/cmになるまで脱イオン水による水洗、排水を繰り返し、遠心脱水を実施した後、得られたケーキ状の有機銀塩を、気流式乾燥機フラッシュジェットドライヤー（株）セイシン企業製）を用いて、窒素ガス雰囲気及び乾燥機入り口熱風温度の運転条件を調整し、含水率が0.1%になるまで乾燥して粉末有機銀塩Aを得た。

【0332】得られた粉末有機銀塩Aの銀化率は90%であった。銀化率の測定は前記方法で行った。なお、有機銀塩組成物の含水率測定には赤外線水分計を使用した。

【0333】《粉末有機銀塩Bの調製》4720mlの純水にベヘン酸130.8g、アラキジン酸67.7g、ステアリン酸43.6g、パルミチン酸2.3gを80℃で溶解した。次に1.5mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液540.2mlを添加し濃硝酸3.5mlを加えた後、55℃に冷却して脂肪酸ナトリウム溶液を得た。脂肪酸ナトリウム溶液の温度を55℃に保ったまま、45.3gの感光性ハロゲン化銀乳剤Aと純水450mlを添加し5分間攪拌した。

【0334】次に1mol/Lの硝酸銀溶液760mlを2分間かけて添加し、10分間攪拌し有機銀塩分散物を得た。

【0335】これ以降は粉末有機銀塩Aと同様にして粉末有機銀塩Bを得た。得られた粉末有機銀塩Bの銀化率は98%であった。

【0336】《粉末有機銀塩Cの調製》4720mlの純水にベヘン酸130.8g、アラキジン酸67.7g、ステアリン酸43.6g、パルミチン酸2.3gを80℃で溶解した。次に1.5mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液540.2mlを添加し濃硝酸9.46mlを加えた後、55℃に冷却して脂肪酸ナトリウム溶液

を得た。脂肪酸ナトリウム溶液の温度を55℃に保ったまま、45.3gの感光性ハロゲン化銀乳剤Aと純水450mlを添加し5分間攪拌した。

【0337】次に1mol/Lの硝酸銀溶液659.2mlを2分間かけて添加し、10分間攪拌し有機銀塩分散物を得た。これ以降は粉末有機銀塩Aと同様にして粉末有機銀塩Cを得た。得られた粉末有機銀塩Cの銀化率は85%であった。

【0338】《予備分散液Aの調製》ポリビニルブチラール粉末（Monsanto社製、Butvar B-79）14.57gをメチルエチルケトン1457gに溶解し、ディゾルバ（VMA-GETZMANN社製DISPERMAT CA-40M型）にて攪拌しながら粉末有機銀塩A500gを徐々に添加して十分に混合することにより予備分散液Aを調製した。

【0339】《予備分散液B、C、Dの調製》予備分散液Aと同様にして、粉末有機銀塩B、Cを用いてそれぞれ予備分散液B、Cを調製した。

【0340】また、粉末有機銀塩A250gと粉末有機銀塩B250gを用い、予備分散液Aと同様にして予備分散液Dを調製した。

【0341】《感光性乳剤分散液1の調製》予備分散液Aをポンプを用いてミル内滞留時間が1.5分間となるように、0.5mm径のジルコニアビーズ（東レ製、トレセラム）を内容積の80%充填したメディア型分散機DISPERMAT S1-C12EX型（VMA-GETZMANN社製）に供給し、ミル周速8m/sにて分散を行なうことにより感光性乳剤分散液1を調製した。

【0342】《感光性乳剤分散液2、3、4の調製》感光性乳剤分散液1と同様にして、予備分散液B、C、Dを用いてそれぞれ感光性乳剤分散液2、3、4を調製した。

【0343】《安定剤液の調製》1.0gの安定剤1、0.31gの酢酸カリウムをメタノール4.97gに溶解し安定剤液を調製した。

【0344】《赤外増感色素液Aの調製》19.2mgの赤外増感色素1、1.488gの2-クロロ安息香酸、2.779gの安定剤2及び365mgの5-メチル-2-メルカプトベンズイミダゾールを31.3mlのMEKに暗所にて溶解し赤外増感色素液Aを調製した。

【0345】《添加液aの調製》現像剤として27.98gの1,1-ビス（2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル）-2-メチルプロパン、1.54gの4-メチルフタル酸、0.48gの赤外染料1をMEK110gに溶解し添加液aを調製した。

【0346】《添加液bの調製》3.56gのカブリ防止剤2、3.43gのフタラジンをMEK40.9gに溶解し添加液bを調製した。

【0347】《感光層塗布液1の調製》不活性気体雰囲気下（窒素97%）において、前記感光性乳剤分散液3（50g）及びMEK15.11gを攪拌しながら21℃に保温し、化学増感剤S-5（0.5%メタノール溶液）1000 μ lを加え、2分後にカブリ防止剤1（10%メタノール溶液）390 μ lを加え、1時間攪拌した。さらに臭化カルシウム（10%メタノール溶液）494 μ lを添加して10分間攪拌した後、上記化学増感剤の1/20モル相当の金増感剤Au-5を添加し、更に20分間攪拌した。続いて、上記安定剤液167mlを添加して10分間攪拌した後、1.32gの前記赤外増感色素液Aを添加して1時間攪拌した。その後、温度を13℃まで降温してさらに30分攪拌した。13℃に保温したまま、ポリビニルブチラール（Tg67℃、Monsanto社 Butvar B-79）13.31gを添加して30分間攪拌した後、テトラクロロフタル酸（9.4質量%MEK溶液）1.084gを添加して15分間攪拌した。さらに攪拌を続けながら、12.43gの添加液a、1.6mlのDesmodur N3300（モーベイ社、脂肪族イソシアネート10質量%MEK溶液）、4.27gの添加液bを順次添加し攪拌することにより感光層塗布液1を調製した。

【0348】《感光層塗布液2～7の調製》ポリビニルブチラールと感光性乳剤分散液を表1のように替えて、感光層塗布液1と同様にして感光層塗布液2～7を調製した。

【0349】《添加液cの調製》5.0gの省銀化剤H-38をMEK45.0gに溶解し添加液cを調製した。

【0350】《感光層塗布液8の調製》不活性気体雰囲気下（窒素97%）において、前記感光性乳剤分散液1（50g）及びMEK15.11gを攪拌しながら21℃に保温し、化学増感剤S-5（0.5%メタノール溶液）1000 μ lを加え、2分後にカブリ防止剤1（10%メタノール溶液）390 μ lを加え、1時間攪拌した。さらに臭化カルシウム（10%メタノール溶液）4

94 μ lを添加して10分間攪拌した後、上記有機化学増感剤の1/20モル相当の金増感剤Au-5を添加し、更に20分間攪拌した。続いて、上記安定剤液167mlを添加して10分間攪拌した後、1.32gの前記赤外増感色素液Aを添加して1時間攪拌した。その後、温度を13℃まで降温してさらに30分攪拌した。13℃に保温したまま、ポリビニルブチラール（Tg90℃、Monsanto社 Butvar B-79）13.31gを添加して30分間攪拌した後、テトラクロロフタル酸（9.4質量%MEK溶液）1.084gを添加して15分間攪拌した。さらに攪拌を続けながら、12.43gの添加液a、1.6mlのDesmodur N3300（モーベイ社、脂肪族イソシアネート10質量%MEK溶液）、4.27gの添加液b、10.0gの上記添加液cを順次添加し攪拌することにより感光層塗布液8を調製した。

【0351】《マツト剤分散液の調製》セルロースアセテートブチレート（Eastman Chemical社、7.5gのCAB171-15）をMEK42.5gに溶解し、その中に炭酸カルシウム（Specialty Minerals社、Super-Pflex 200）5gを添加し、ディゾルバ型ホモジナイザにて8000rpmで30分分散しマツト剤分散液を調製した。

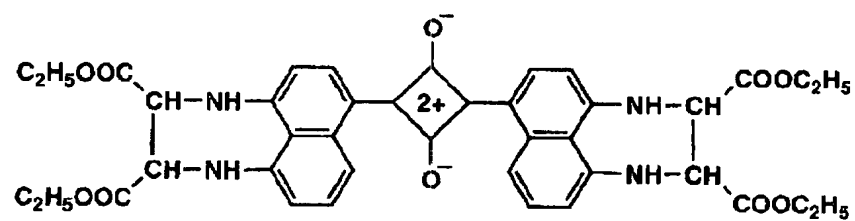
【0352】《保護層塗布液の調製》MEK（メチルエチルケトン）865gを攪拌しながら、セルロースアセテートブチレート（Eastman Chemical社、CAB171-15）96g、ポリメチルメタクリル酸（ローム&ハース社、パラロイドA-21）4.5g、ビニルスルホン化合物（HD-1）1.5g、ベンズトリアゾール1.0g及びF系活性剤（旭硝子社、サーフロンKH40）1.0gを添加し溶解した。次に上記マツト剤分散液30gを添加して攪拌し、保護層塗布液を調製した。

【0353】

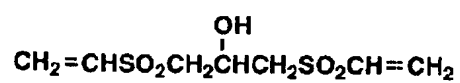
【化29】

93
赤外染料1

94



ビニルスルホン化合物(HD-1)

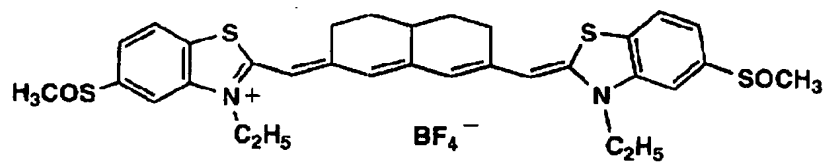


【0354】

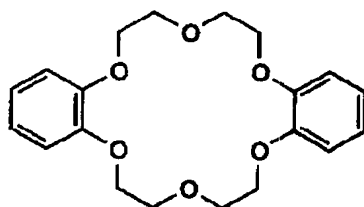
【化30】

95
赤外増感色素1

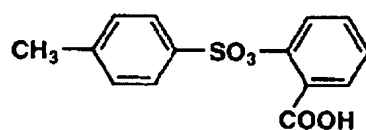
96



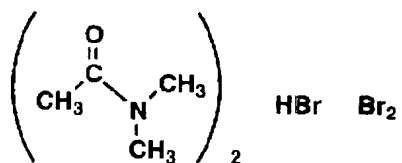
安定剤1



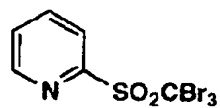
安定剤2



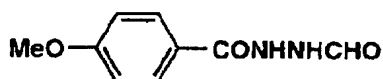
カブリ防止剤1



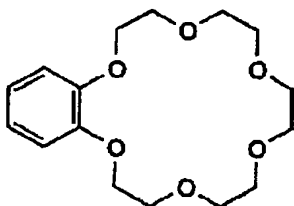
カブリ防止剤2



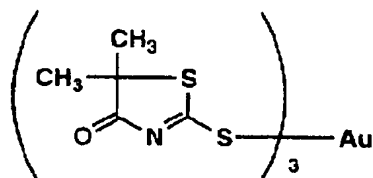
省銀化剤 H-38 ⁹⁷



S-5



Au-5



【0356】《感光層面塗布》上記導電性層塗布液BC1を塗布、乾燥しその上にバック面保護槽を設けた試料の裏面に、前記感光層塗布液1と保護層塗布液を押し出し（エクストルージョン）コーターを用いて同時重層塗布、乾燥することにより感光材料101を作製した。塗布は、感光層は塗布銀量 1.9 g/m^2 、保護層は乾燥膜厚で $2.5\text{ }\mu\text{m}$ になるようにして行った。乾燥は、乾燥温度 75°C 、露点温度 10°C の乾燥風を用いて10分間乾燥した。

【0357】上記導電性層塗布液BC2～6を塗布、乾燥しその上にバック面保護槽を設けた試料の裏面に、表1の構成になるように感光層塗布液2～6を用いて感光材料101と同様にして、感光材料102～106を作製した。

【0358】《感光材料107の作製》上記導電性層塗布液BC6を塗布、乾燥しその上にバック面保護槽を設けた試料の裏面に、支持体側から感光層塗布液7、感光層塗布液8、保護層塗布液を押し出し（エクストルージョン）コーターを用いて同時に重層塗布、乾燥することにより感光材料107を作製した。塗布は、感光層7は

98

塗布銀量 0.7 g/m^2 、感光層8は塗布銀量 0.3 g/m^2 、保護層は乾燥膜厚 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ になるようにして行った。乾燥は、乾燥温度 50°C 、露点温度 10°C の乾燥風を用いて10分間行った。

【0359】《評価》上記のように作製した感光材料101～107について、下記の方法で表面比抵抗、コントラスト及び汚れ跡を測定した。その結果を表1に示す。

【0360】（表面比抵抗）試料を相対湿度（RH）20%、 20°C で24時間調湿した後、試料の測定面の最外層上に1cmの間隔で相互に平行な長さ10cmの2個の導電性電極を置き、精密オームメーターを用い電極間の抵抗を測定する。

【0361】（コントラスト）上記のように作製した感光材料の乳剤面側から、高周波重畳にて波長 $800\sim 820\text{ nm}$ の縦マルチモード化された半導体レーザを露光源とした露光機によりレーザ走査による露光を与える。この際に、感光材料の露光面と露光レーザ光の角度を 75° として、最大照射エネルギーが 15 mJ/cm^2 で段階的に照射エネルギーが変わるようにステップウェッジ状の画像形状に露光し画像を形成する。

【0362】その後、ヒートドラムを有する自動現像機を用いて感光材料の保護層とドラム表面が接触するようにして、 110°C で15秒熱現像処理する。その際、露光及び現像は 23°C 、50%RHに調湿した部屋で行う。得られた画像の濃度を濃度計（コニカ（株）製デンシトメータPDA-65）により測定し、Dmax-Dminをコントラストとする。

【0363】（汚れ跡）半切サイズ（ $43.2\text{ cm}\times 35.6\text{ cm}$ ）に試料を裁断し、平均光学濃度 0.5 ± 0.02 の画像を1万枚露光、現像し、更に100枚露光、現像する。後出の100枚の感光層側の表面を室内で蛍光灯下において、反射光のムラの有無を下記基準で目視評価する。

評価ランク

4 1枚もムラがない

3 数枚程度のわずかに確認できるムラがある

2 10～30枚程度のわずかに確認できるムラがある

1 100枚のほぼ全てにわずかに確認できるムラがある

【0364】

【表1】

感光材料	感光層					導電性層	導電性層側		評価		備 考
	層構成	感光層塗布液の種類	有機銀塩銀化率(%)	バインダー		導電層塗布液の種類	界面活性剤量 (mg/㎡)	表面比抵抗 (Ω)	コントラスト	汚れ跡	
				種類	Tg(℃)						
101	1層	1	85	PVB	67	BC1	300	1.60E+13	3.39	1	比 較
102	1層	2	90	PVB	80	BC2	30	2.30E+09	3.47	3	本発明
103	1層	3	94	PVB	90	BC4	30	1.10E+09	3.50	3	本発明
104	1層	4	94	PVB	100	BC5	30	1.40E+08	3.52	3	本発明
105	1層	5	98	PVB	110	BC6	5以下	1.20E+08	3.55	4	本発明
106	1層	6	94	PVB	100	BC6	5以下	1.20E+08	3.51	4	本発明
107	上層	8	90	PVB	90	BC3	30	1.00E+08	3.61	3	本発明
	下層	7	90	PVB	90						

PVB: ポリビニルブチラール

【0365】表1から、本発明の試料は導電性を維持しながら、コントラストが高く、連続処理跡の汚れが改善されていることがわかる。また、感光材料の露光面と露光レーザ光の角度を75度としたこの場合には、角度を90度とした場合に比べムラが少なく、かつ予想外に鮮

鋭性等が良好な画像が得られた。

【0366】

【発明の効果】本発明により、高画質で、連続現像処理後の汚れが少ない銀塩光熱写真ドライイメージング材料及びその画像記録方法を提供することができる。